SYNTHESE UND SOLVOLYSE VON TRIMETHYLSILYLALKINYLTRIFLATEN UND TRIMETHYL-SILYLCYCLOALKENYLTRIFLATEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Harald Beißwenger
aus Stuttgart

1983

SYNTHESE UND SOLVOLYSE VON TRIMETHYLSILYLALKINYLTRIFLATEN UND TRIMETHYL-SILYLCYCLOALKENYLTRIFLATEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Harald Beißwenger

aus Stuttgart

1983

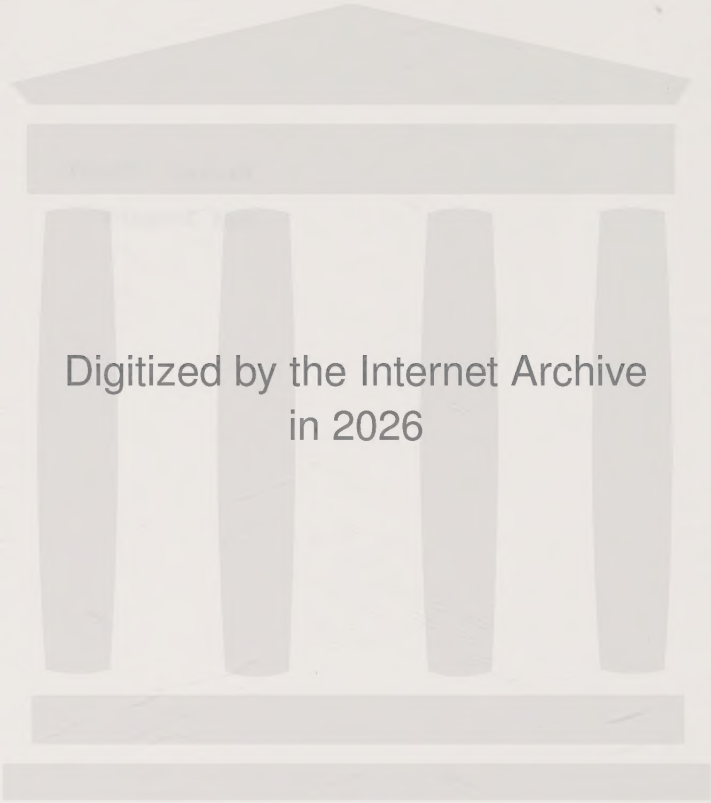
UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	21. Juli 1983
Dekan	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Häfelinger

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen angefertigt. Herrn Prof. Dr. M. Hanack danke ich für die Stellung des Themas und die Unterstützung während der Durchführung der Arbeit.

Meinen Eltern

und Irmgard


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547603_0028

A b s t r a c t

Beißwenger, Harald:

SYNTHESE UND SOLVOLYSE
VON TRIMETHYLSILYLALKINYLTRIFLATEN UND
TRIMETHYLSILYLCYCLOALKENYLTRIFLATEN

In der vorliegenden Arbeit werden Synthesen für 2-Trimethylsilylcycloalkanone, Trimethylsilylalkinyltriflate und 2-Trimethylsilylcycloalkenyltriflate beschrieben. Es wird gezeigt, daß 2-Trimethylsilylcycloalkanone nicht durch Silylierung von Ketonen oder deren Derivate zugänglich sind, sondern daß man zu ihrer Darstellung von cyclischen Vinylsilanen ausgehen muß.
Bei den Solvolysen der synthetisierten Triflate wird der Frage nachgegangen, inwieweit eine ß-ständige Trimethylsilylgruppe ein bei der Solvolyse entstehendes cyclisches Vinylkation stabilisieren kann. Bei der Solvolyse des 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflats wird eine geringe Umlagerungsrate beobachtet. Dies wird auf die besonderen Stabilisierungsverhältnisse im Cyclobutenylkation zurückgeführt. Bei den Solvolysen des 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltriflats und des 2-Trimethylsilylcyclopenten-1-yltriflats konnten keine Folgeprodukte eines Cyclopentenylkations nachgewiesen werden. Bei der Solvolyse des 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflats wird jedoch eine hohe Umlagerungsrate von ca. 80% beobachtet. Daraus wird geschlossen, daß eine ß-ständige Trimethylsilylgruppe ein cyclisches Vinylkation stabilisieren kann, daß diese Stabilisierung aber nicht ausreicht, um auch sehr gespannte cyclische Vinylkationen wie das Cyclopentenylkation erzeugen zu können.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

1.1. Die Trimethylsilylgruppe, der ß-Effekt 1

1.2. Vinylkationen, Beteiligung von Dreifachbindungen 11

2. Aufgabenstellung 16

3. Synthese der Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c 18

4. Synthese der 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25a-d 21

4.1. Versuche zur α-Silylierung von Cycloalkanonen 22

4.2. Darstellung der 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25a-d aus cyclischen Vinylsilanen 26

5. Synthese der 2-Trimethylsilylcycloalken-1-yltriflate 24a,b 33

6. Solvolysen 38

6.1. Allgemeines 38

6.2. Das Cyclopentenylsystem 45

6.3. Solvolysen der Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c und der 2-Trimethylsilylcycloalkenyltriflate 24a,b 48

6.4. Diskussion der Solvolysenergebnisse 53

7. Zusammenfassung 59

8. Experimenteller Teil 61

8.1. Vorbemerkungen 61

8.2. Synthese der Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c 62

8.2.1. 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflat 23a 62

8.2.2. 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltriflat 23b 63

8.2.3. 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflat 23c 63

8.3. Versuche zur α-Silylierung von Cycloalkanonen 64
8.3.1. Umsetzung von 1-[Cyclopent-1-yl-1-]-pyrrolidin mit Chlortrimethylsilan 64
8.3.2. 2-Chlorcyclopentanon 65
8.3.3. 2-Chlorcyclohexanon 65
8.3.4. Umsetzung von 2-Chlorcyclopentanon 30 mit Magnesium und Chlortrimethylsilan 66
8.3.5. Umsetzung des 2-Chlorcyclopentanonketals 31 mit Hexamethyldisilan 66
8.4. Synthese der 2-Trimethylsilylalkanone 25a-d 67
8.4.1. 1-Trimethylsilylcyclopenten 33a aus Cyclopentanontosylhydrazon 67
8.4.2. 1-Trimethylsilylcyclopenten 33a aus Bromcyclopenten 68
8.4.3. 1-Trimethylsilylcyclohexen 33b 69
8.4.4. 1-Trimethylsilylcycloheptен 33c 69
8.4.5. 1-Trimethylsilylcycloocten 33d 69
8.4.6. Trimethylsilylcyclopentenepoxid 35a 70
8.4.7. Trimethylsilylcyclohexenepoxid 35b 70
8.4.8. Trimethylsilylcycloheptenepoxid 35c 71
8.4.9. Trimethylsilylcyclooctenepoxid 35d 71
8.4.10. 2-Trimethylsilylcyclopentanol 36a 71
8.4.11. 2-Trimethylsilylcyclohexanol 36b 72
8.4.12. 2-Trimethylsilylcycloheptanol 36c 72
8.4.13. 2-Trimethylsilylcyclooctanol 36d 72
8.4.14. 2-Trimethylsilylcyclopentanon 25a 73
8.4.15. 2-Trimethylsilylcyclohexanon 25b 74
8.4.16. 2-Trimethylsilylcycloheptanon 25c 74

8.4.17. 2-Trimethylsilylcycloctanon 25d 74

8.5. Darstellung der 2-Trimethylsilylcycloalken-1-yl-triflate 24a,b 75

8.5.1. 2-Trimethylsilylcyclopent-1-yltrimethylsilyl-enolether 38a 75

8.5.2. 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltrimethylsilyl-enolether 38b 75

8.5.3.2-Trimethylsilylcyclopent-1-yltriflat 24a 76

8.5.4. 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltriflat 24b 77

8.6. Solvolysen 77

9. Spektren 82

10. Literatur 104

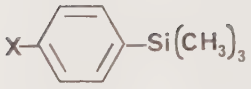
1. Einleitung

1.1. Die Trimethylsilylgruppe, der ß-Effekt

Die Trimethylsilylgruppe hat in den letzten zwanzig Jahren zunehmend Bedeutung in der präparativen organischen Chemie erlangt[1)2)3)]. Dies liegt einerseits an ihrer leichten Abspaltbarkeit sowohl durch Elektrophile unter Substitution[3)], als auch durch Nucleophile unter Eliminierung, andererseits an der Stereo- und Regioselektivität unter denen solche Reaktionen meist ablaufen. Verantwortlich für diese Reaktivität der Trimethylsilylgruppe ist nicht zuletzt ihre Fähigkeit, ß-ständige positive Ladungen zu stabilisieren, der sogenannte ß-Effekt.

Erste Beobachtungen dieser Art machten EABORN und Mitarbeiter in den sechziger Jahren. Sie beobachteten eine sehr leichte monomolekulare Solvolyse von $R_3SiCH_2CH_2Cl$ und ähnlichen Verbindungen im Vergleich zu $CH_3CH_2CH_2Cl$[4a)], d.h. eine vergleichsweise große Stabilisierung der zur Trialkylsilylgruppe ß-ständigen positiven Ladung. Eine polare Addition von Halogenwasserstoffen z.B. an das Vinylsilan $(CH_3)_3SiCH=CH_2$ führt zu anti-Markovnikov Produkten. Auch dies deutet auf eine ß-Stabilisierung hin[4b)].

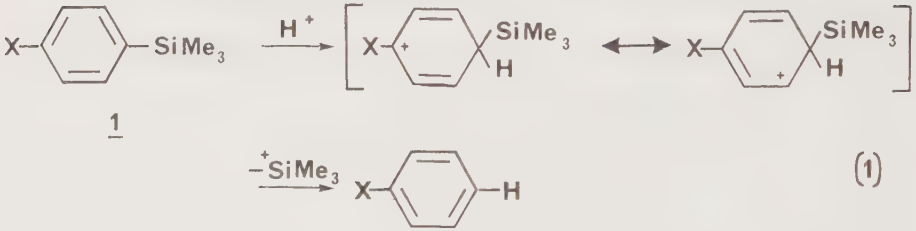
Durch Studien an substituierten Benzolen stellten EABORN und Mitarbeiter einen starken Elektronen schiebenden Effekt der ß-ständigen Trimethylsilylgruppe fest[4)]. Sie untersuchten die Abspaltbarkeit der Trimethylsilylgruppe durch Säuren in Verbindungen der allgemeinen Struktur 1.



1

z.B. X = $(CH_3)_3SiCH_2$-, $[(CH_3)_3Si]_2CH$- und CH_3-

Es wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



(1)

untersucht und dabei folgende Rangfolge der Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen X festgestellt: $kCH_3 < kCH_2SiMe_3 < kCH(SiMe_3)_2$. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine ipso-Substitution der Trimethylsilylgruppe durch H^+, wobei die Reaktion durch den stabilisierenden Effekt der Trimethylsilylgruppe im Sinne einer ipso-Substitution abläuft, und die Stabilisierung durch X zu einer Beschleunigung der Reaktion führt.

Allgemein tritt bei Arylsilanen ipso-Substitution meist schneller ein als o-, m- oder p-Substitution[5]:

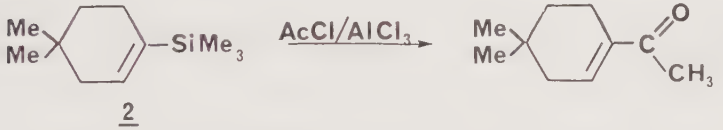
(2)

Die Reaktion in diese Richtung wird durch den ß-Effekt der Trimethylsilylgruppe im Übergangszustand begünstigt.

Auch Vinylsilane reagieren mit Elektrophilen unter Substitution der Trimethylsilylgruppe. Bei dieser Additions-Eliminierungs-Reaktion addiert sich das Elektrophil so, daß eine ß-ständige positive Ladung entsteht:

(3)

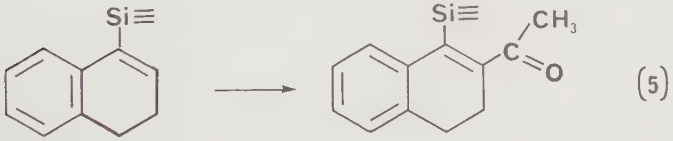
Versetzt man z.B. das cyclische Vinylsilan 2 mit Acetylchlorid und Aluminiumtrichlorid, so erhält man ausschließlich das Produkt, bei dem die Trimethylsilylgruppe durch den Acetylrest ersetzt ist[6]:



(4)

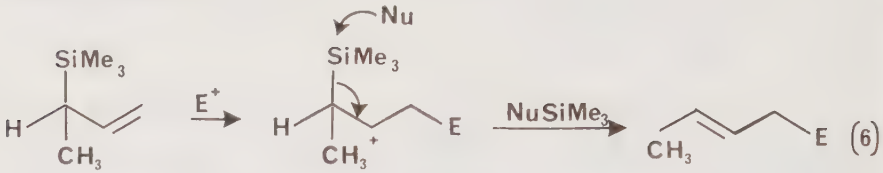
2

Eine Vorstellung von der Größenordnung dieses Effekts erhält man, wenn man sieht wie er durch einen Substituenten A ausgeglichen bzw. überkompensiert wird, der in der Lage ist positive Ladungen zu stabilisieren. Im folgenden Beispiel ist A ein Benzolring und man erhält mit Acetylchlorid/Aluminiumtrichlorid ein in Nachbarstellung zur Trimethylsilylgruppe substituiertes Produkt[7]:



(5)

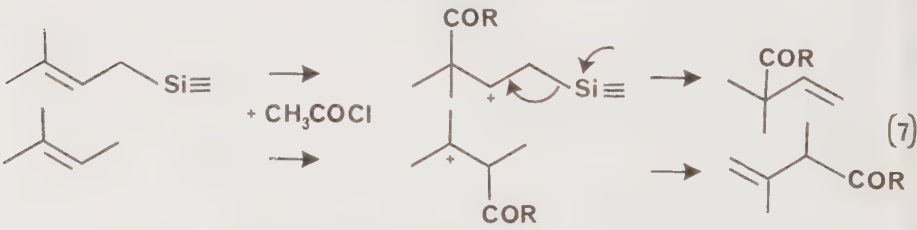
Auch Allylsilane reagieren mit Elektrophilen unter Addition-Eliminierung[4c]:



(6)

Sie unterscheiden sich darin nicht von anderen Allyl-Metall-Verbindungen, lagern aber im Gegensatz zu diesen erst bei relativ hohen Temperaturen um [8]. Deshalb reagieren Allylsilane mit Elektrophilen regiospezifisch, während z.B. die entsprechenden Grignard-Verbindungen zu einem Gemisch von Allylverbindungen führen können.

Bei einem Vergleich der Reaktionen von Allylsilanen und nicht silylierten Verbindungen mit Acetylchlorid, zeigt sich deutlich die unterschiedliche Reaktivität in Bezug auf den Ort des elektrophilen Angriffs an der Doppelbindung[9]:

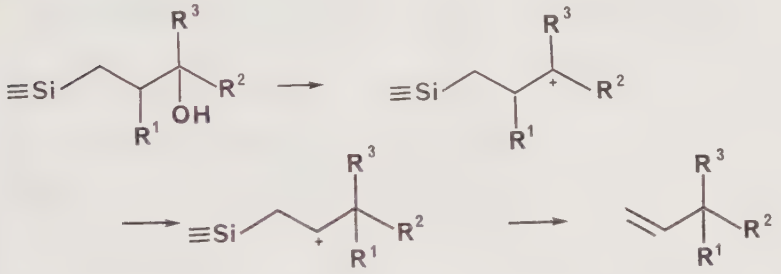


(7)

Beim Allylsilan bestimmt der ß-Effekt die Reaktionsrichtung, während bei der nicht silylierten Verbindung der stabilisierende Effekt der beiden Methylgruppen bestimmend ist.

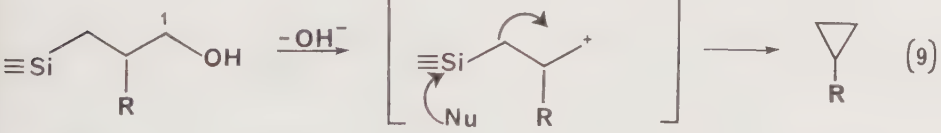
Im Folgenden sollen noch einige Beispiele von Stabilisierung kationischer Zentren, die bei Umlagerungen entstehen, durch die Trimethylsilylgruppe angeführt werden.

Die Triebkraft einer Wagner-Meerwein Umlagerung ist die Bildung eines sekundären bzw. tertiären Carbeniumions aus einem primären bzw. sekundären. Durch die stabilisierende Wirkung einer $(CH_3)_3SiCH_2$- Gruppe auf ein Carbeniumion kann diese Reaktion umgekehrt werden, d.h. aus einem tertiären Carbeniumion bildet sich durch Umlagerung ein sekundäres, das sofort durch Eliminierung der Trimethylsilylgruppe in das Reaktionsprodukt übergeht[10]:



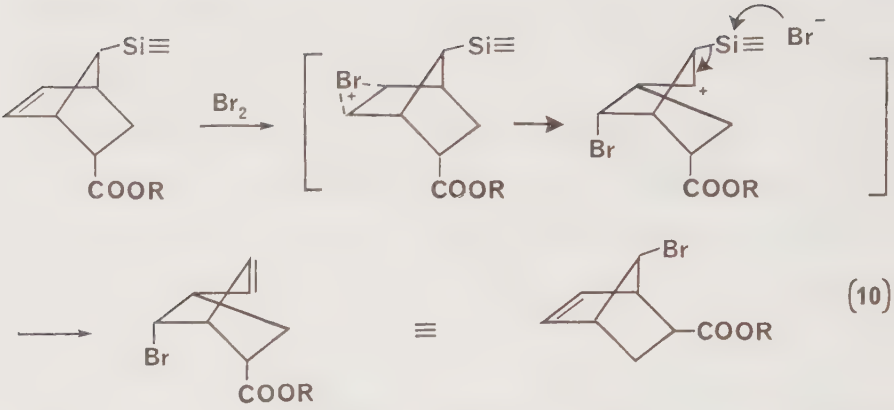
(8)

Ist das Kohlenstoffatom 1 ein primäres oder sekundäres, nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf und es entsteht ein Cyclopropan[11)12)]:



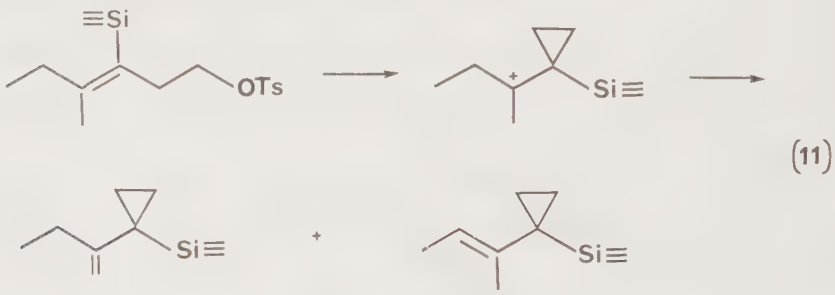
(9)

Eine interessante Umlagerung dieser Art wurde an einem Trimethylsilylnorbornen beobachtet[13)]. Durch Addition von Br^+ an die Doppelbindung bildet sich ein Kation, das zum trimethylsilyl-stabilisierten Kation umlagert. Dieses geht durch Abspaltung von Bromtrimethylsilan in das Endprodukt über:



(10)

Auch der Verlauf einer Homoallylumlagerung kann durch den dirigierenden Effekt der Trimethylsilylgruppe beeinflußt werden, wie folgendes Beispiel zeigt [14]:



(11)

Bei der Umlagerung entsteht ausschließlich das Dreiringprodukt, obwohl bei Homoallylumlagerungen sonst auch Vierringprodukte beobachtet werden.

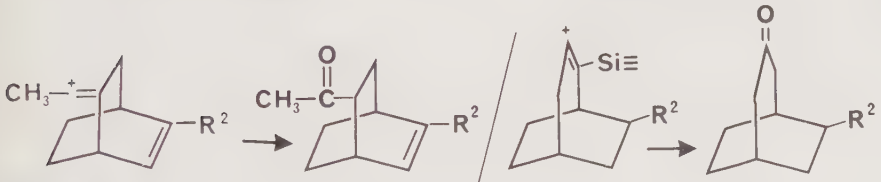
Besonders interessant sind Umlagerungen, bei denen ein Vinylkation durch Beteiligung einer Dreifachbindung entsteht. So erhält man z.B. durch Formolyse und Hydrolyse der entstehenden

Ameisensäureenolester aus den Alkoholen 3 die Ketone 6[15]:

3 a) $R^1 = CH_3$
b) $R^1 = Si(CH_3)_3$

4

(12)

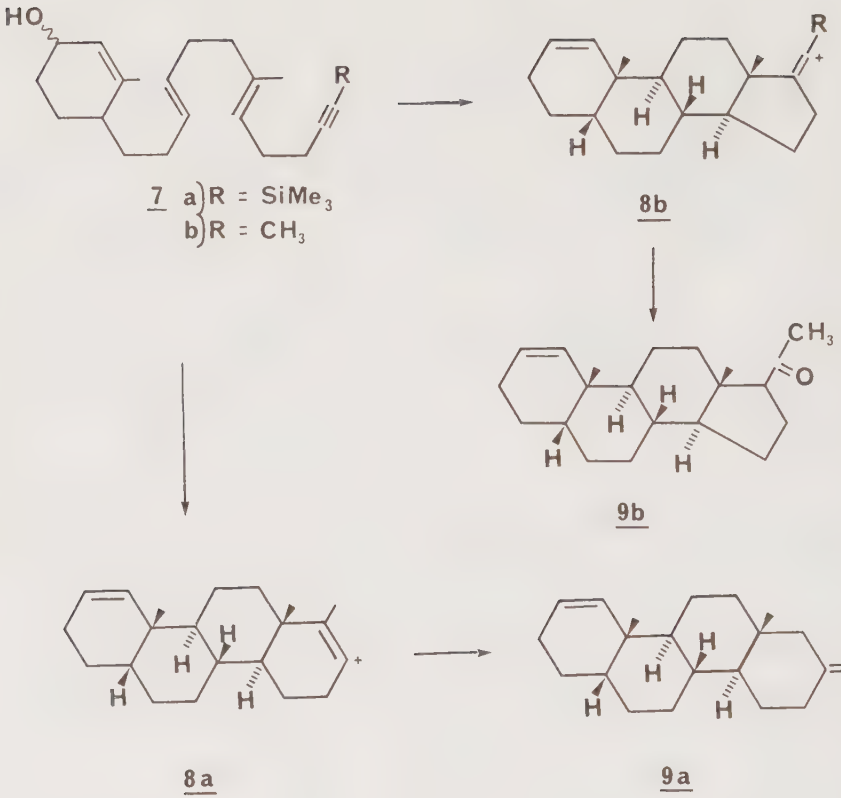


5a 6a 5b 6b

Die primär gebildeten Ionen 4 lagern unter Beteiligung der Dreifachbindung in die Vinylkationen 5 um. Ist $R^1 = -CH_3$ bildet sich das stabilere lineare Vinylkation 5a, das dann über den Ameisensäureester zum Keton 6a abreagiert. Ist jedoch $R^1 = -Si(CH_3)_3$, entsteht das durch den ß-Effekt stabilisierte Kation 5b.

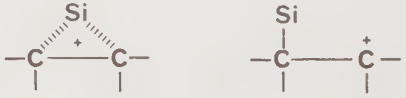
Zwei Dinge sind bei dieser Reaktion bemerkenswert, zum einen die Tatsache, daß eine ß-ständige Trimethylsilylgruppe eine Umlagerung zu einem cyclischen, gewinkelten Vinylkation -in diesem Fall im Siebenring- stabilisieren kann, zum anderen der Verlust der Trimethylsilylgruppe während der Umlagerung.

Den ß-Effekt nutzten JOHNSON und Mitarbeiter bei biomimetischen Cyclisierungen aus[16]. Aus 7a entsteht über das nicht lineare Vinylkation 8a das 5-ß-D-Homoandrost-1-en-17-on 9a. Mit R = CH_3 (7b) bildet sich über das lineare Vinylkation 8b das Keton 9b:



(13)

Wie kann man nun den ß-Effekt erklären? EABORN und Mitarbeiter schlagen eine überbrückte Struktur 10a vor. Sie führen ab initio SCFMO Rechnungen durch die zeigen, daß diese Struktur etwa 50 kJ/Mol stabiler sein sollte als die klassische offene Struktur 10b[17].



10a 10b

Eine andere Möglichkeit der Erklärung ist die sog. vertikale Stabilisierung ($\sigma-\pi$-Konjugation)[18]. Diese ebenfalls nichtklassische $\sigma-\pi$-Stabilisierung setzt keine räumlichen Veränderungen im Molekül bei der Bildung des Übergangszustandes voraus, hätte aber die gleichen stereochemischen Konsequenzen wie ein überbrücktes Ion. Die π-Bindung zur stabilisierenden Gruppe muß in der gleichen Ebene liegen wie das unbesetzte p-Orbital des Carbeniumions, d.h. die Abgangsgruppe, welche das unbesetzte p-Orbital erzeugt, muß trans zur stabilisierenden Gruppe stehen:

ß-Trimethylsilylkation

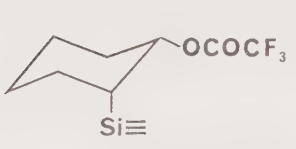
ß-Trimethylsilylvinylkation

Ähnliche Überlegungen stellen auch DELÉRIS und Mitarbeiter zur Erklärung der Reaktivität von Allylsilanen an[9].

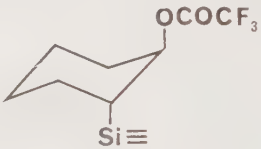
Als weitere Erklärungsmöglichkeit für den ß-Effekt bietet sich schließlich der induktive Effekt der Trimethylsilylgruppe an[19].

Eine experimentelle Unterscheidung zwischen diesen Mechanismen versuchten LAMBERT und FINZEL zu treffen[20]. Sie untersuchten die Eliminierungsreaktionen der cis- und trans-Trimethylsilyltrifluoracetate 12a und 12b. Bei 12a liegt in beiden Konformationen eine gauche Anordnung der beiden Substituenten vor, während in 12b zumindest bei einer Konformation eine anti-Stellung der Substituenten vorliegt.

Sowohl für eine σ-π-konjugative Stabilisierung als auch für ein überbrücktes Ion ist eine antiperiplanare Stellung der beiden Substituenten nötig, während ein induktiver Effekt keine stereochemischen Voraussetzungen erfordert. Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten von 12a, 12b und 13 bei der Solvolyse in 97% Trifluorethanol, wobei man als Produkt Cyclohexen erhält, so erhält man folgende relative Reaktionsgeschwindigkeiten:



12a (cis)



12b (trans)

13

k_{rel}	$3{,}45 \times 10^4$	$2{,}5 \times 10^6$	1

Die starke Beschleunigung der Reaktion bei der cis-Verbindung 12a im Vergleich zu 13 wird im Sinne einer starken induktiven Stabilisierung durch die Trimethylsilylgruppe gedeutet. Die Stabilisierung durch σ-π-Konjugation bzw. durch Nachbargruppeneffekt, die beide nur bei der trans-Verbindung auftreten können, trägt nur noch mit einem Faktor von etwa 75 zur Beschleunigung der Reaktion bei, d.h. der ß-Effekt beruht hauptsächlich auf dem induktiven Effekt der Trimethylsilylgruppe und erst in zweiter Linie auf σ-π-konjugativen Effekten.

MO-Berechnungen zeigen, daß die stabilisierende Wirkung einer Trimethylsilylgruppe auf eine ß-ständige positive Ladung in der Größenordnung von 85 kJ/Mol liegen sollte[21].

1.2. Vinylkationen, Beteiligung von Dreifachbindungen

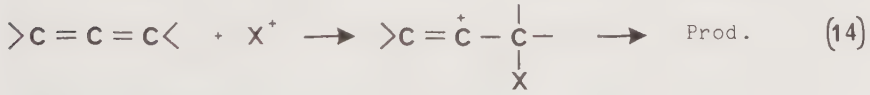
Disubstituierte Carbeniumionen, z.B. die Vinylkationen 14, sind inzwischen eine gründlich untersuchte Spezies. Sie konnten in vielen Solvolysereaktionen als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen werden[22].

14

Sogar der NMR-spektroskopische Nachweis von besonders stabilisierten Vinylkationen scheint inzwischen gelungen zu sein[23].

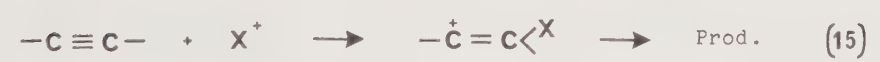
Auf folgenden Wegen können Vinylkationen erzeugt werden:

a) elektrophile Addition an Allene[24]:



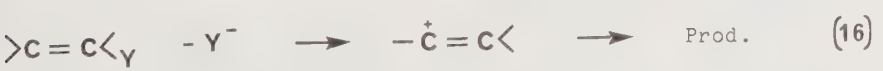
(14)

b) elektrophile Addition an Alkine[25]:



(15)

c) solvolytische Erzeugung durch heterolytische Abspaltung eines Substituenten Y aus einer Vinylverbindung[22]:

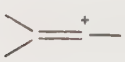


(16)

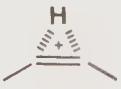
Dabei sind als Abgangsgruppe Y Halogenide nicht geeeignet. Man braucht besonders gute Abgangsgruppen wie z.B. die Trifluormethansulfonatgruppe (Triflat, OTf) oder die Nonafluorbutansulfonatgruppe (Nonaflat, ONf)[26].

Zur Beschreibung der Struktur von Vinylkationen wurden drei Möglichkeiten diskutiert. Einmal die klassische offene Form 14, bei der das Kohlenstoffatom mit der positiven Ladung sp-hybridisiert ist und damit eine lineare Geometrie erfordert. Die zweite Möglichkeit ist die überbrückte Struktur 15. Außerdem kommt noch die nicht lineare (bent) Form 16 mit einem sp^2-hybridisierten Kohlenstoff in Frage. Einen chemischen Beweis für die lineare Anordnung von Vinylkationen bildet die Abnahme der Solvolysegeschwindigkeit bei cyclischen Vinyltriflaten mit abnehmender Ringgröße vom 9-Ring zum 6-Ring[27)28)29)].
Beim Vorliegen der überbrückten Struktur 15 sollte man auch bei Vinylkationen mit symmetrischer Substitution eine 1-2-Hydridverschiebung erwarten. Untersuchungen an 1-^{13}C-Cyclohexenyltriflat ergaben jedoch keinen Hinweis auf eine 1-2-Hydridverschiebung bei diesem cyclischen Vinylkation[30)].

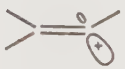
Aus MO-Rechnungen (6-31G*) geht hervor, daß die lineare Anordnung 14 die energetisch günstigste für ein Vinylkation sein sollte[31)].



14

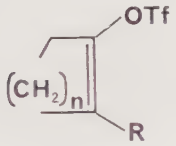


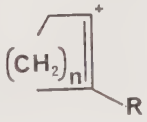
15



16

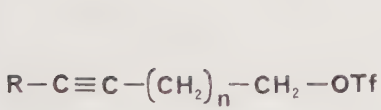
Zur Erzeugung von cyclischen Vinylkationen 18 kommen nur zwei Methoden in Frage, die Solvolyse der entsprechenden Vinylverbindungen, z.B. der Vinyltriflate 17 (Gleichung 17) und, als Spezialfall der elektrophilen Addition an Alkine, die Umlagerung von Alkinyltriflaten 19 unter Beteiligung der Dreifachbindung (Gleichung 18). Es bildet sich ein S_N2-ähnlicher Übergangszustand 20 aus, der entweder zu den linearen Vinylkationen 21 oder den cyclischen Kationen 18 weiter reagiert. Diese reagieren dann mit dem Lösungsmittel zu den Endprodukten ab:



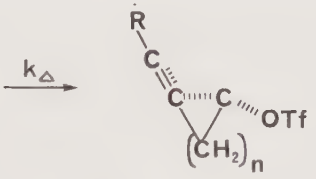


(17)

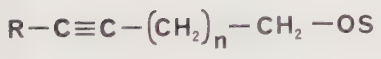
17 18



19

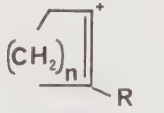


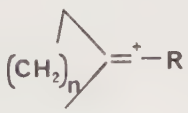
20



22

(18)





18 21

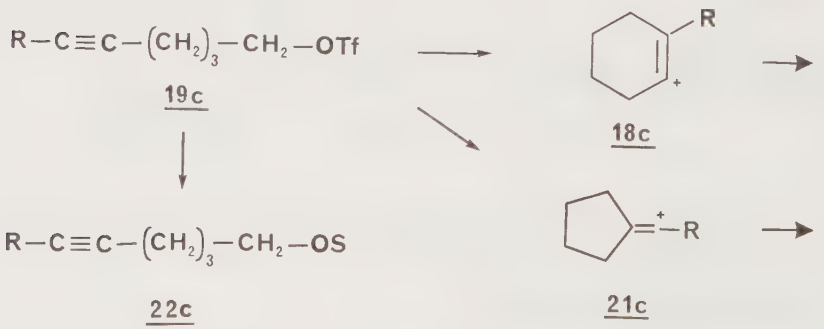
Natürlich ist auch nucleophile Substitution der Triflate 19 durch das Lösungsmittel unter Bildung der Produkte 22 möglich. Um diese Reaktion zurückzudrängen, führt man die Solvolysen in Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke und geringer Nucleophilie durch[22].

Die Produktzusammensetzung bei Solvolysen der Triflate 19 in Trifluorethanol hängt von der Kettenlänge und von der Art des Restes R ab.

a) n = 3 (Gleichung 19).

Ist R = H, so entstehen Folgeprodukte des cyclischen Kations 18c zu etwa 40%. Der Rest ist offenkettiges Produkt 22c[32]. Das lineare Vinylkation 21c wäre mit R = H ein primäres, instabiles Vinylkation und bildet sich daher nicht.

Ist dagegen R = CH_3 bilden sich neben offenkettigem Produkt 22c hauptsächlich Folgeprodukte des Kations 21c.

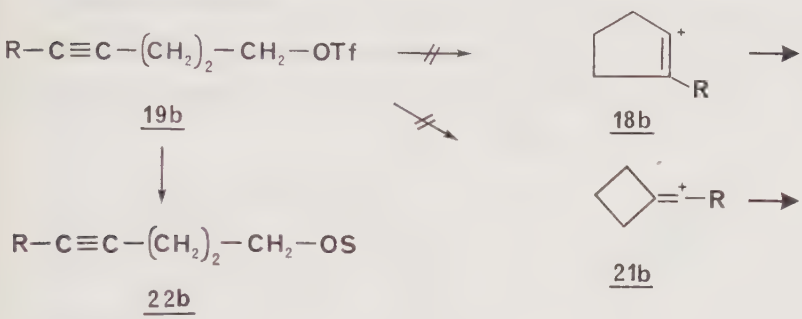


(19)

b) n = 2 (Gleichung 20).

Bei der Solvolyse des Triflats 19b bilden sich keine cyclischen Produkte. Das Cyclopentenylkation 18b ist infolge der Ringspannung so instabil, daß es nicht durch Umlagerung gebildet

werden kann. Auch Kation 21b ist sehr gespannt und bildet sich nicht. Es entstehen nur offenkettige Produkte 22b[32].

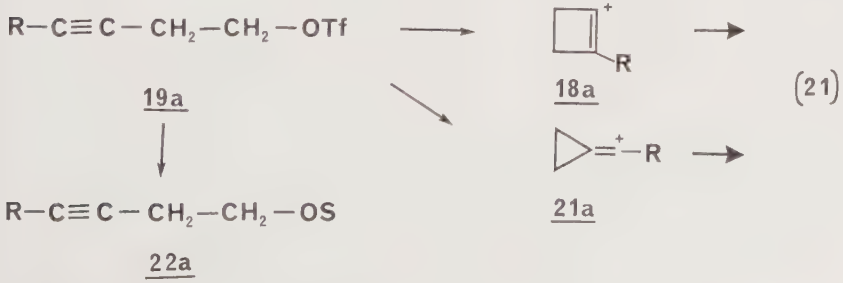


(20)

Das Cyclopentenylkation 18b ist eine energetisch sehr hochliegende Spezies. Auch der Versuch es direkt aus Cyclopentenyltriflat 17b zu erzeugen gelingt nicht[35].

c) n = 1 (Gleichung 21).

Aus dem Triflat 19a entstehen bei der Solvolyse trotz der zu erwartenden großen Ringspannung des Cyclobutenylkations 18a in guter Ausbeute (bis zu 80%) Vierringprodukte [33]. Der Grund hierfür ist in einer nichtklassischen Stabilisierung des Cyclobutenylkations zu suchen[34]. Ist R ein stark stabilisierender Rest, wie z.B. Cyclopropyl oder Aryl, findet man hauptsächlich Folgeprodukte des Kations 21a.

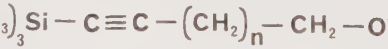


(21)

2. Aufgabe der vorliegenden Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollen sytematische Untersuchungen zum stabilisierenden Effekt der Trimethylsilylgruppe bei der Bildung von Vinylkationen durchgeführt werden. Dazu sollen verschiedene Wege eingeschlagen werden:

1) Die Bildung von trimethylsilylstabilisierten Vinylkationen unter Beteiligung einer Dreifachbindung soll bei Solvolysereaktionen der Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c untersucht werden. Dazu sollen die entsprechenden Triflate synthetisiert, Solvolysen in 100% Trifluorethanol bzw. in 97% TFE/Wasser durchgeführt und die Reaktionsprodukte aufgeklärt werden.



23 a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3

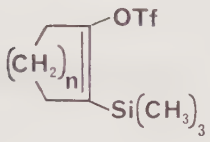
Die dabei beobachteten Ergebnisse sollen mit denen der Solvolysen der entsprechenden Methylalkinyltriflate 52a-c bzw. der unsubstituierten Alkinyltriflate 28a-c verglichen werden.

52

a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3

28

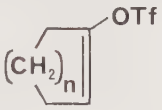
2) Die Solvolysereaktionen der 2-Trimethylsilylcycloalken-1-yltriflate 24a,b sollen untersucht, die Reaktionsprodukte aufgeklärt und die Ergebnisse mit denen der Solvolysen der unsubstituierten Cycloalken-1-yltriflate 47a,b verglichen werden. Dazu soll eine Synthese für diese Triflate entwickelt werden.



24

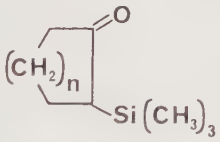
a) n = 1

b) n = 2



47

Es soll weiterhin versucht werden, erstmalig 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25 mit Fünf-, Sechs-, Sieben- und Achtring zu synthetisieren. Diese könnten als potentielle Ausgangsverbindungen zur Darstellung der cyclischen Triflate 24 dienen.



25 a) n = 1 , b) n = 2

c) n = 3 , d) n = 4

3. Synthese der Trimethylsilyl-alkinyltriflate 23a-c

Aus den beschriebenen Alkinolen 26a-c[32),33)] lassen sich, wie bereits früher gezeigt werden konnte[36)], durch Umsetzen mit n-Butyllithium und Chlortrimethylsilan leicht die entsprechenden Trimethylsilylalkinole 27a-c erhalten:

$$\underset{\underline{26}}{H-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2-OH} \xrightarrow[2)\ ClSiMe_3]{1)\ n\text{-}BuLi} \equiv Si-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2-OSi\equiv \xrightarrow{H^+} \equiv Si-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2-OH \qquad (22)$$

$\underline{27}$ a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3

Triflate werden aus Alkoholen normalerweise durch Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Methylenchlorid bei -15° dargestellt, wobei als Pufferbase Natriumkarbonat zugegeben wird[32)]:

$$H-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2-OH \xrightarrow{Na_2CO_3/OTf_2} \underset{\underline{28}}{H-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2-OTf} \qquad (23)$$

$\underline{27a-c}$ → (CH₃)₃Si−C≡C−(CH₂)ₙ−CH₂−OTf (/Tf₂O)

$\underline{23}$ a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3

Diese Methode läßt sich bei den silylierten Alkoholen 27 nicht anwenden, da die heterogene Pufferung durch Natriumkarbonat zu ineffektiv ist und durch Spuren von freier Trifluormethan-

sulfonsäure die Silizium-Kohlenstoff-Bindung gespalten wird. Man erhält unter diesen Bedingungen nur die unsubstituierten Alkinyltriflate 28. Auch Pyridin eignet sich nicht als Puffer, da es sich schlecht von den Reaktionsprodukten abtrennen läßt. Setzt man jedoch als Puffer 2,6-Dimethylpyridin (Lutidin) ein, lassen sich die Trimethylsilyl-alkinyltriflate 23 erhalten, jedoch in relativ schlechter Ausbeute von ca. 40%[36]. Eine deutliche Ausbeutesteigerung bis zu ca. 80% erzielt man durch Verwendung von 2,6-Di-tert.butyl-4-methylpyridin, das leicht synthetisierbar ist[37]. Schon früher wurde die gute Verwendbarkeit dieser Base als Puffer erkannt[38].
Die Trimethylsilylalkinyltriflate 24a-c wurden durch ihre IR- und ^{1}H-NMR-Spektren charakterisiert (Abb. S. 82-84).

Interessant ist ein Vergleich der Stabilitäten der Trimethylsilylalkinyltriflate 23 mit denen der Alkinyltriflate 28. 4-Trimethylsilyl-but-3-in-1-yl-triflat 23a ist bei Raumtemperatur stabil und läßt sich unzersetzt im Vakuum destillieren. But-3-in-1-yl-triflat 28a dagegen zersetzt sich schon bei Raumtemperatur sehr rasch. Es ist überraschend, wie weit der Einfluß der Trimethylsilylgruppe im Molekül reicht.

Die Triflate 23b,c unterscheiden sich in ihrer Stabilität kaum noch von den unsubstituierten Triflaten 28b,c. Die Pentinyltriflate 23b und 28b sind recht stabil und lassen sich destillieren. Die Hexinyltriflate 23c und 28c sind deutlich instabiler, lassen sich aber in der Kälte in verdünnter Lösung aufbewahren. Das 6-Trimethylsilyl-hex-5-in-1-yl-triflat 23c

lagert jedoch bei längerem Stehen bzw. beim Laufen über eine trockene Kieselgelsäule in das cyclische Triflat 24b um:

23c → 24b (24)

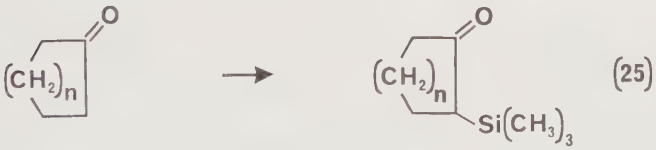
4. Synthese der 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25a-d

Die 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25a-d sollen als Ausgangsverbindungen zur Darstellung der Trimethylsilyl-cycloalken-1-yltriflate 24 (siehe S. 17) synthetisiert werden. Daneben können sie auch als Vergleichssubsstanzen für die gaschromatographischen Untersuchungen der Reaktionsprodukte dienen, die bei den Solvolysen der offenkettigen Triflate 23 entstehen.

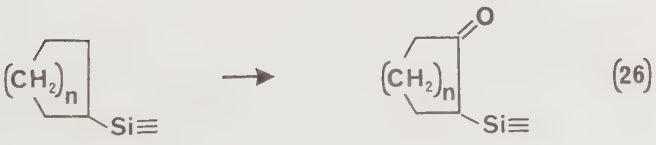
Man kann grundsätzlich zwei Strategien zur Darstellung von 2-Trimethylsilylcycloalkanonen entwickeln:

1) Man betrachtet die Trimethylsilylgruppe als eine Alkylanaloge Gruppe und wendet zu ihrer Einführung α-ständig zur Ketogruppe Methoden an, die zur Darstellung von α-Alkylketonen geeignet sind (Gleichung 25).

2) Man geht aus von einem cyclischen Silan und versucht in α-Stellung zur Trimethylsilylgruppe eine Keto-Funktion einzuführen (Gleichung 26).



(25)



(26)

4.1. Versuche zur α-Silylierung von Cycloalkanonen (Gleichung 25)

Alle Versuche zur Darstellung der cyclischen α-Trimethylsilylketone 25 wurden am Cyclopentanon getestet, da dieses System im Rahmen dieser Arbeit am interessantesten erschien und eine Synthese, die an diesem System erfolgreich ist, sich vermutlich leicht auch auf die höheren Homologen übertragen läßt. Eine Synthese des 2-Trimethylsilylcyclobutanons wurde wegen der Schwierigkeiten, die hier schon bei der Darstellung der Vorstufen infolge der Ringspannung des Vierrings auftreten, nicht versucht.

Eine Möglichkeit zur α-Alkylierung von Ketonen besteht in der Umsetzung von Enaminen, z.B. 1-[Cyclopenten-1-yl-1-]-pyrrolidin 29, das leicht durch Reaktion von Cyclopentanon mit Pyrrolidin erhalten werden kann[39], mit Alkylhalogeniden[40]:

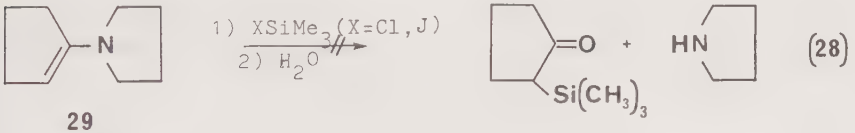
(27)

29

Als Konkurrenzreaktion zur C-Alkylierung tritt hier auch N-Alkylierung auf, die aber durch eine erhöhte Reaktionstemperatur weitgehend zurückgedrängt werden kann.

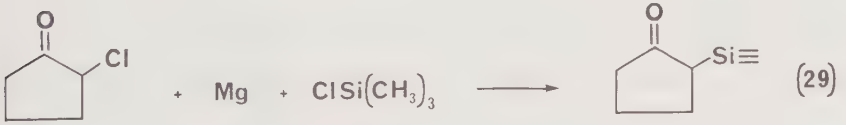
Um das 2-Trimethylsilyl-Cyclopentanon 25a zu erhalten, wurde das Enamin 29 mit Chlortrimethylsilan in trockenem Dioxan zur Reaktion gebracht. Nach 15-stündiger Umsetzung bei Raumtemperatur wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt, um die N-Silylierung zurückzudrängen. Nach weiterem Rückflußkochen unter Zusatz von

Wasser zur Spaltung des Enamins wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Es konnte kein 2-Trimethylsilyl-cyclopentanon 25a erhalten werden. Auch verschiedene Modifikationen der Reaktionsbedingungen, wie direktes Erhitzen unter Rückfluß mit anschließender Wasserdampfdestillation, Verwenden von Tetrahydrofuran statt Dioxan als Lösungsmittel sowie längere Reaktionszeiten brachten nicht den gewünschten Erfolg. Auch Jodtrimethylsilan als Silylierungsreagens ergab nicht das gewünschte Produkt. Bei allen Reaktionen wurden komplexe Gemische erhalten, deren Zusammensetzung im Einzelnen nicht aufgeklärt wurde. Diese Methode ist also offensichtlich ungeeignet zur Darstellung von 2-Trimethylsilylcycloalkanonen.



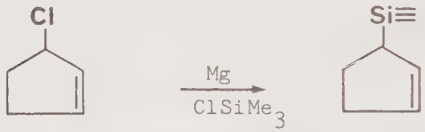
29 (28)

Als weitere Möglichkeit zur direkten Silylierung von Ketonen kommt die Kopplung von 2-Halogenketonen oder deren Derivaten mit Chlortrimethylsilan in Gegenwart eines Metalls, z.B. Magnesium in Frage:



(29)

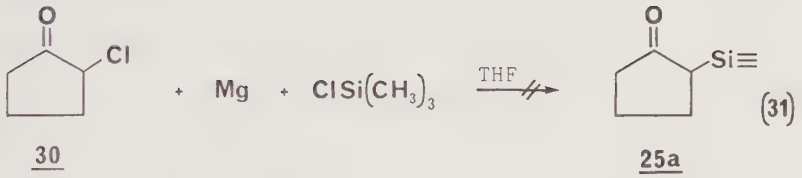
ASHE konnte aus 1-Chlor-cyclopent-2-en durch Umsetzen mit Magnesium und Chlortrimethylsilan das 1-Trimethylsilyl-cyclopent-2-en erhalten[41]:



(30)

Es sollte versucht werden, diesen Reaktionsweg auf 2-Halogenketone oder deren Derivate anzuwenden (Gleichung 29). Zunächst wurde das 2-Chlorcyclopentanon analog der Vorschrift von ASHE mit Magnesium und Chlortrimethylsilan direkt zur Reaktion gebracht. Die als Ausgangsverbindung eingesetzten 2-Chlorcycloalkanone lassen sich durch Chlorierung mit N-Chlorsuccinimid aus den cyclischen Ketonen darstellen[42].

Dabei ist zu beachten, daß sich das 2-Chlorcyclopentanon erst nach ca. 20 stündigem Kochen unter Rückfluß gebildet hat, während 2-Chlorcyclohexanon bereits nach zwei Stunden quantitativ entsteht. Das Magnesium wurde in trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern 2-Chlorcyclopentanon und Chlortrimethylsilan zugetropft, um eine Kopplung der Reaktanten mit sich selbst zu vermeiden und so das 2-Trimethylsilylcyclopentanon 25a zu gewinnen. Es wurde ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten, in dem kein 2-Trimethylsilyl-cyclopentanon 25a nachzuweisen war (Gleichung 31):



30 25a (31)

Um einen vermuteten Angriff des Siliziums im Chlortrimethylsilan am Sauerstoff zurückzudrängen, wurde das Chlorketon 30 mit Ethylenglykol zum Ketal 31 umgesetzt. Die Umsetzung des Ketals 31 mit Chlortrimethylsilan und Magnesium führte jedoch ebenfalls nicht zum silylierten Keton 25a:

31 25a (32)

Schließlich sollte noch versucht werden, das Chlorketon 30 bzw. das Chlorketal 31 mit Hexamethyldisilan umzusetzen, um das Keton 25a zu erhalten. Hexamethyldisilan läßt sich leicht aus Chlortrimethylsilan und Lithium in THF darstellen[45]. Auch diese Reaktion führte weder in Tetrahydrofuran noch in Acetonitril zum Keton 25a:

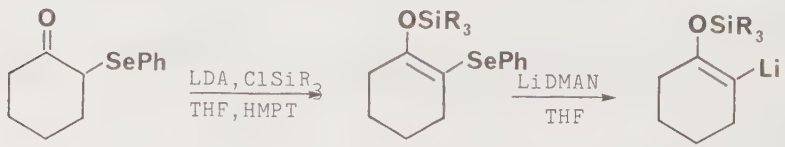
31 25a (33)

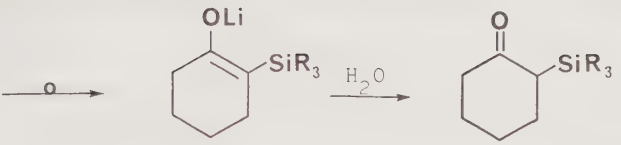
Weitere Modifikationen dieses Reaktionsprinzips, wie z. B. Verwenden von Trimethylsilyllithium, oder Reaktion des Chlorketals 31 mit n-Butyllithium und Chlortrimethylsilan, analog einer Vorschrift von SWENTON und FRITZEN[46], wurden nicht mehr durchgeführt, da inzwischen mit dem im nächsten Kapitel beschriebenen Reaktionsweg eine Methode gefunden wurde, 2-Trimethylsilyl-cycloalkanone darzustellen.

4.2. Darstellung der 2-Trimethylsilyl-cycloalkanone 25a-d aus cyclischen Vinylsilanen (Gleichung 26)

Nachdem das Konzept der Silylierung von cyclischen Ketonen nicht zum Erfolg führte, wurde der zweite Weg beschritten, zuerst die Trimethylsilylgruppe und erst an zweiter Stelle die Ketofunktion in einen Kohlenwasserstoff einzuführen.

Inzwischen wurden zwei Methoden zur Darstellung von 2-Trimethylsilyl-cycloalkanonen in der Literatur beschrieben. KUWAJIMA und Mitarbeiter gehen aus von α-Phenylselenocarbonylverbindungen und setzen diese mit Lithiumdiisopropylamid und Chlortrialkylsilanen in Tetrahydrofuran und Hexamethylphosphorsäuretriamid über die Silylenolether zu den α-Trimethylsilylketonen um[47]:

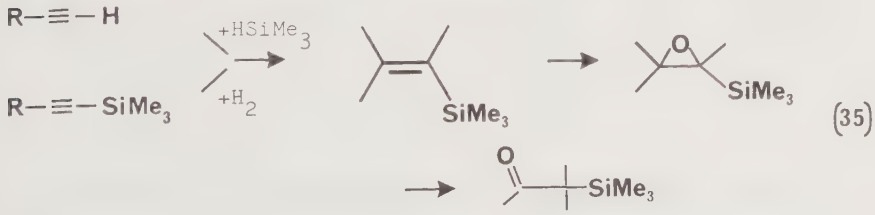




(34)

KOWALSKI und Mitarbeiter gelangen ausgehend von 2-Bromcycloalkanonen mit tert.-Butyllithium und Chlortrimethylsilan über die Enolat-Dianionen zu den cyclischen α-Trimethylsilylketonen[48]. Beide Methoden erscheinen recht aufwendig und es wurde daher nach anderen Möglichkeiten zur Darstellung der 2-Trimethylsilyl-cycloalkanone 25 gesucht.

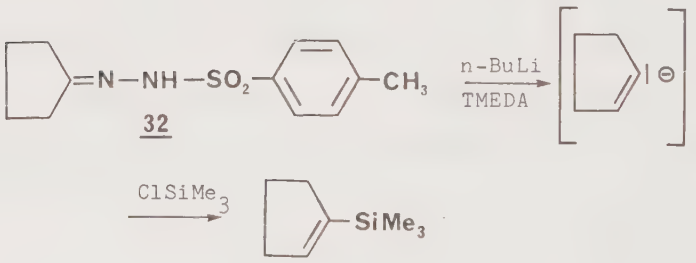
Acyclische 2-Trimethylsilylketone lassen sich auf folgendem Weg darstellen. Ausgehend von einem acyclischen Acetylen kann man mit verschiedenen Methoden zu Vinylsilanen gelangen, einmal durch Hydrosilylierung eines Alkins[4b], zum anderen durch Hydrierung von Alkinylsilanen[49]. Die Vinylsilane lassen sich Epoxidieren[50] und die entstehenden Epoxide können mit Magnesium(II)-iodid direkt in die 2-Trimethylsilylketone umgelagert werden[51]:



(35)

Dieser Reaktionsweg ausgehend von offenkettigen Alkinen ist nicht zur Darstellung von cyclischen Trimethylsilylketonen geeignet. Man muß daher nach Möglichkeiten suchen, cyclische Vinylsilane darzustellen und den Reaktionsweg in Gleichung 35 so modifizieren, daß die 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25 erhalten werden[52].

Eine im Prinzip elegante Synthese für cyclische Vinylsilane geht aus von einem Tosylhydrazon, z.B. dem Tosylhydrazon des Cyclopentanons 32, das mit überschüssigem n-Butyllithium in Tetramethylethylendiamin umgesetzt wird. Intermediär bildet sich dabei ein Cyclopentenylanion, das mit Chlortrimethylsilan abgefangen wird und so das 1-Trimethylsilylcyclopenten 33a liefert[53]:

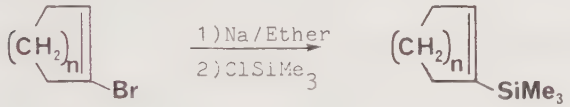


32 (36) 33a

Auf diesem Wege konnte das 1-Trimethylsilylcyclopenten 33a erhalten werden, jedoch im Gegensatz zur Literatur in sehr schlechten Ausbeuten. Diese Synthese scheint nur für kleine

Substanzmengen geeignet zu sein, da aufgrund des basischen Lösungsmittels bei der Aufarbeitung sehr leicht Polymerisation eintritt.

Der einfachste Weg zur Darstellung von Vinylsilanen geht aus von Vinylhalogeniden. Halogen-Metallaustausch gefolgt von einem elektrophilen Angriff durch Chlortrimethylsilan ergibt das Vinylsilan in guten Ausbeuten[54]. Ausgehend von den cyclischen Vinylbromiden 34a-d erhält man durch Reaktion mit Natrium und Chlortrimethylsilan in absolutem Ether die cyclischen Vinylsilane 33a-d[55]:



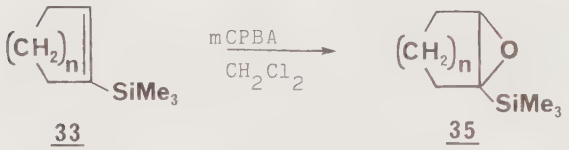
(37)

34 33

a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3 , d) n = 4

Mit dieser sehr einfachen Synthese gelang es, die cyclischen Vinylsilane des Fünf-, Sechs-, Sieben- und Achtrings 33a-d in Ausbeuten zwischen 60 und 70% darzustellen, wobei in Abweichung von der Vorschrift von NAGENDRAPPA die Reaktion durch Erhitzen unter Rückfluß und mit wesentlich längeren Reaktionszeiten durchgeführt wurde. Es handelt sich bei den Vinylsilanen 33a-d um stabile, farblose Verbindungen, die sich leicht destillativ reinigen lassen. Die cyclischen Vinylsilane wurden durch ihre IR- und ^{1}H-NMR-Spektren charakterisiert.

Die cyclischen Vinylsilane 33a-d lassen sich einfach durch Reaktion mit m-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid bei 0° epoxidieren:



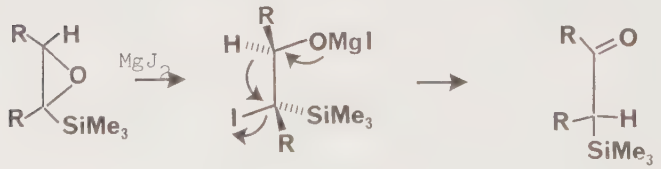
(38)

33 35

a) n = 1 , b) n = 2 c) n = 3 , d) n = 4

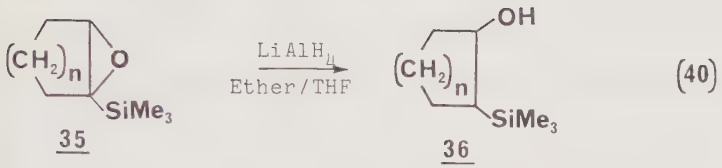
Man erhält so die Epoxisilane 35a-d in Ausbeuten von 95% und hoher Reinheit, so daß auf eine weitere Reinigung verzichtet werden kann. Sie wurden IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Abb. S. 85-87).

Die Epoxide 35 sollten nun, wie dies bei den offenkettigen Systemen möglich ist (vergl. Gleichung 35)[51], mit Magnesium-(II)-iodid in die 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25 umgelagert werden:



(39)

Dies gelingt bei den cyclischen Epoxiden jedoch nicht. Vermutlich kann die bei dieser Reaktion auftretende 1-2-Hydridverschiebung bei cyclischen Systemen nicht oder nur sehr schwer stattfinden[56]. Um dieses Problem zu umgehen, wurden die Epoxide 35 mit Lithiumaluminiumhydrid zunächst zu den 2-Trimethylsilylcycloalkanolen 36 geöffnet:

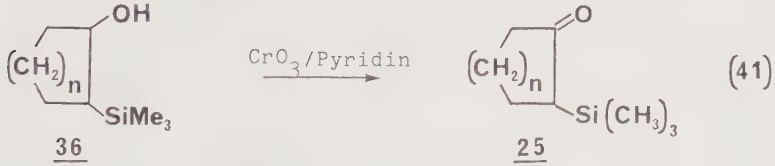


35 36 (40)

a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3 , d) n = 4

Diese Reaktion verläuft bei den Epoxiden 35a-c glatt mit Ausbeuten um 90%. Das Achtring-Epoxid 35d jedoch ist unter diesen Bedingungen vollständig stabil und läßt sich nicht öffnen. Erst in siedendem Tetrahydrofuran reagiert das Epoxid 35d mit Lithiumaluminiumhydrid und bildet den Alkohol 36d. Diese Reaktionsträgheit von Achtring-Epoxiden wurde schon früher beobachtet[57]. Auch hier kann auf eine weitere Reinigung der Produkte verzichtet werden. Die Alkohole 36a-d wurden durch ihre IR- und ^{1}H-NMR-Spektren charakterisiert (Abb. S. 88-90).

Die Alkohole 36a-d lassen sich mit Chromtrioxid/Pyridin in Methylenchlorid in Ausbeuten um 80% zu den 2-Trimethylsilylcycloalkanonen 25a-d oxidieren:



36 25 (41)

a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3 , d) n = 4

Die so erhaltenen Ketone können zur Reinigung im Vakuum umkondensiert werden. Die 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25a-d wurden IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Abb. S. 91-94).

Ausgehend von den 1-Trimethylsilylcycloalkenen 33 lassen sich damit auf diesem Weg erstmalig leicht die 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25a-d in Ausbeuten um 70% darstellen[52]. Ein ähnlicher Reaktionsweg zur Darstellung solcher 2-Trimethylsilylcycloalkanone wurde zur gleichen Zeit unabhängig von WITHAM und Mitarbeitern ausgearbeitet[59].

Bei höheren Temperaturen können 2-Trimethylsilylalkanone in die entsprechenden Trimethylsilylenolether umlagern[58]:

(42)

Wie erwartet, sind in den IR-Spektren der 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25 die Carbonyl-Banden im Vergleich zu den ν C=O Schwingungen der unsubstituierten Cycloalkanone 37 ca. 20 - 30 cm^{-1} zu niedereren Wellenzahlen verschoben[60] (Tabelle 1):

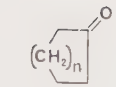
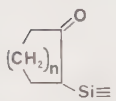
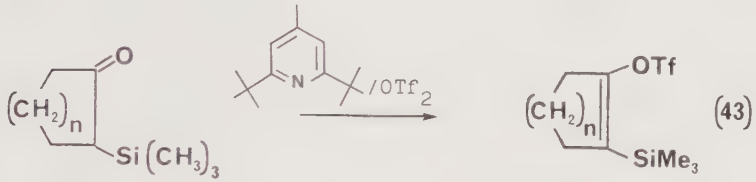
		a	b	c	d
	37	1750	1720	1710	1710
	25	1725	1700	1680	1690

Tabelle 1: ν C=O Schwingungen der Cycloalkanone 37a-d und der 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25a-d.

5. Synthese der 2-Trimethylsilylcycloalken-1-yl-triflate 24a,b

1-Alkenyltriflate werden z.B. durch Umsetzung von Ketonen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Methylenchlorid als Lösungsmittel und Natriumkarbonat als Puffer dargestellt[61]. Nach dieser Methode sollten aus den Ketonen 25a,b die Triflate 24a,b synthetisiert werden, wobei nach den Erfahrungen bei den offenkettigen Triflaten (siehe Kap. 2) von vorneherein das 2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyridin als Puffer eingesetzt werden sollte:

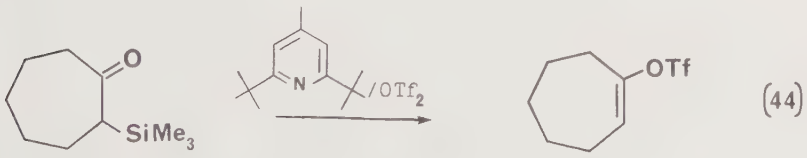


(43)

25 24

a) n = 1 , b) n = 2

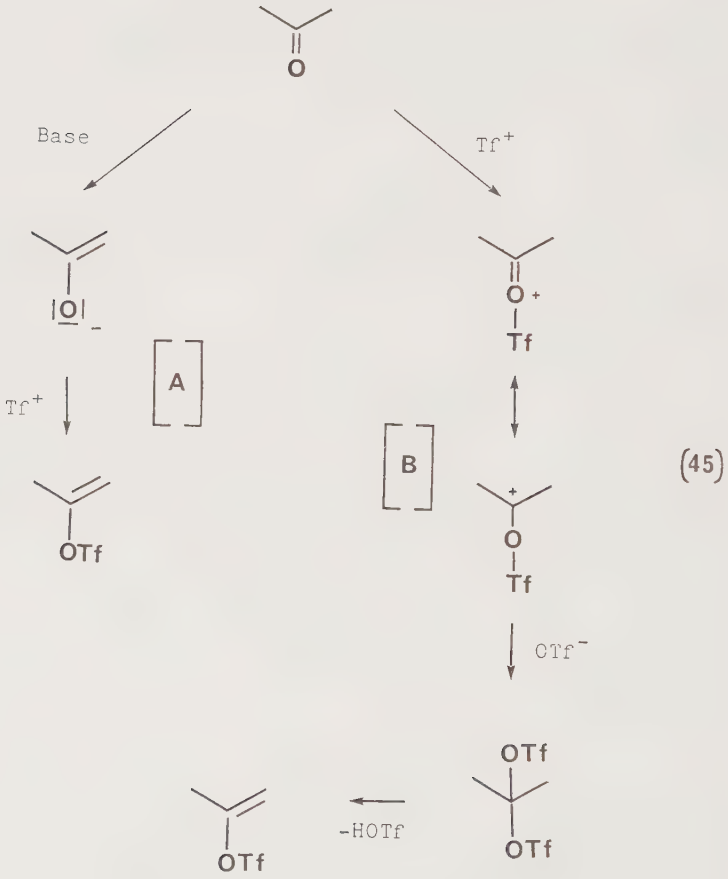
Um die Reaktion zu testen wurde das 2-Trimethylsilylcycloheptanon 25c in dieser Weise umgesetzt. Nach Aufarbeiten der Reaktionsmischung konnte nur das unsubstituierte Cycloheptenyltriflat isoliert und spektroskopisch nachgewiesen werden. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird die Trimethylsilylgruppe abgespalten:



(44)

25c 47c

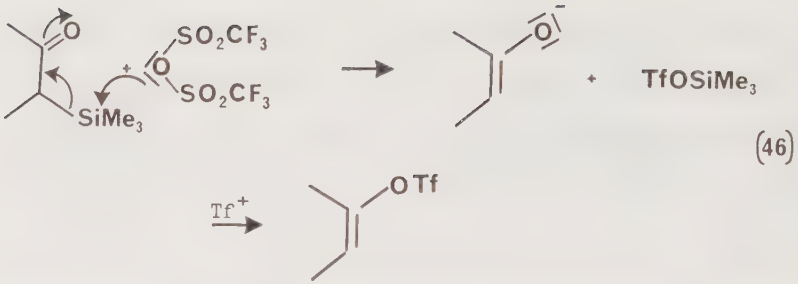
Die Triflatisierung von Ketonen verläuft etwa wie folgt[38]:



(45)

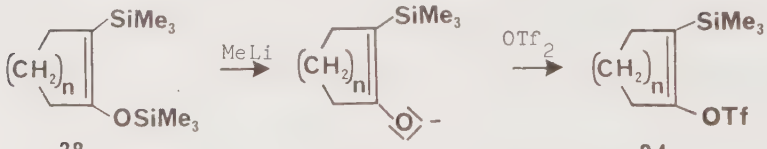
Aus dem Keton bildet sich mit Hilfe der Base ein Enolation, das mit dem Triflatisierungsmittel zum Triflat abreagiert (Weg A). Das Triflatisierungsreagens (Tf^+) ist entweder direkt das Trifluormethansulfonsäureanhydrid, oder ein in einer vorhergehenden Reaktion entstandenes Salz aus Anhydrid und Base. Bei Verwendung von schwächeren Basen, wie es z.B. das 2,6-Ditert.-butyl-4-methylpyridin ist, die weder zur Enolatbildung geeignet sind, noch ein Triflat bilden können, wird bevorzugt Weg B ablaufen. Hier bildet sich aus dem Keton und dem Triflatisierungsreagens zuerst ein Oxoniumion (Gleichung 45). Dieses lagert intermediär zu einem Carbeniumion um, an das sich das Triflatanion unter Bildung eines geminalen Ditriflats addieren kann. Geminale Ditriflate sind instabil und gehen unter Eliminierung eines Moleküls Trifluormethansulfonsäure spontan in die entsprechenden Vinyltriflate über. Die entstehende Trifluormethansulfonsäure wird dann durch die Base neutralisiert.

Da aus den 2-Trimethylsilylcycloalkanonen 25 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (entsprechend Gleichung 43 und 44) die 2-Trimethylsilylcycloalken-1-yltriflate nicht entstehen, verläuft die Triflatisierung der 2-Trimethylsilylcycloalkanone vermutlich nach einem alternativen Mechanismus ab. Bei nucleophilem Angriff reagieren Trimethylsilylverbindungen unter Eliminierung[1)]. Das Trifluormethansulfonsäureanhydrid kann nucleophil am Silizium angreifen. Unter Eliminierung entsteht ein Enolatanion, das mit dem Trifluormethansulfonylkation zum Triflat abreagieren kann unter gleichzeitiger Bildung des Trimethylsilyltriflats:



(46)

Um diesen Reaktionsweg auszuschließen, muß man zur Darstellung der Triflate 24 von Verbindungen ausgehen, die bereits eine Doppelbindung enthalten, z.B. von den Trimethylsilylenolaten 53. Als Vorstufe dazu können die cyclischen 2-Trimethylsilyl-trimethylsilylenolether 38 verwendet werden. Diese werden mit Methyllithium in die Enolatanionen 53 überführt, die ihrerseits mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu den 2-Trimethylsilylcycloalken-1-yl-triflaten 24a,b reagieren[62]:

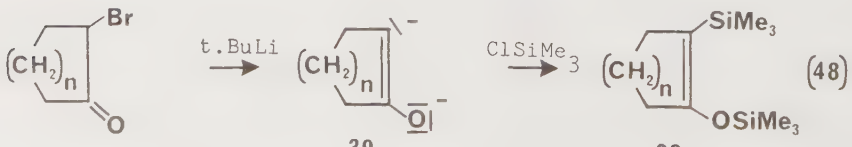


38 53 24

(47)

a) n = 1 , b) n = 2

Setzt man die cyclischen 2-Bromketone 54 mit tert.Butyllithium um, entstehen über die Enolat-dianionen 39, die mit Chlortrimethylsilan abgefangen werden, die Trimethylsilylenolether 38a,b[48]:



54 39 38

(48)

a) n = 1 , b) n = 2

Auf diesem Reaktionsweg ließen sich die 2-Trimethylsilyl-cycloalken-1-yl-triflate 24a,b erhalten, das Sechsringtriflat 24b in brauchbarer Ausbeute und Reinheit, das Fünfringtriflat 24a jedoch nur als verunreinigtes Produkt. Beide Triflate wurden zur Solvolyse eingesetzt. Ihre IR- und ^{1}H-NMR-Spektren finden sich im Experimentellen Teil (Abb. S. 95, 96).

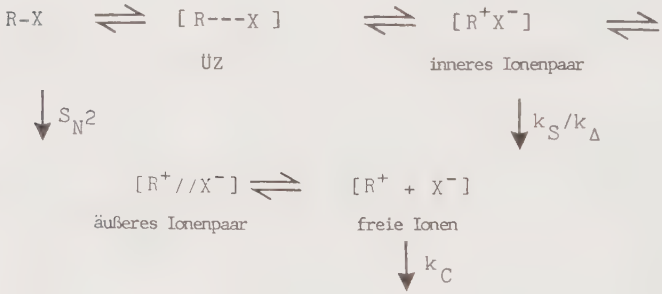
Wie bereits erwähnt, kann man das Triflat 24b auch durch Umlagerung des offenkettigen Trimethylsilyl-hexinyl-triflats 23c erhalten. Offenkettiges 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflat 23c, das mehrere Monate im Tiefkühlschrank in Methylenchlorid aufbewahrt worden war, wurde zur Reinigung über eine kurze, trockene Kieselgelsäule gegeben. Dabei trat eine spontane Erwärmung auf ca. 40 - 50° ein. Das erhaltene, dunkle Produkt wurde erneut über eine, diesmal mit Lösungsmittel angefeuchtete, Kieselgelsäule gereinigt. Man erhielt ein farbloses Produkt, das sich bei ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen (Abb. S. 96) als 2-Trimethylsilyl-cyclohexen-1-yl-triflat 24b erwies. Das so erhaltene Produkt war sogar weniger verunreinigt als das aus dem 2-Bromcyclohexanon 54 synthetisierte.

6. Solvolysen

6.1. Allgemeines

Mit den Solvolysen der offenkettigen Triflate 23a-c und der cyclischen Triflate 24a,b soll die Frage untersucht werden, inwieweit eine ß-ständige Trimethylsilylgruppe ein cyclisches Vinylkation stabilisieren kann.

Bei der solvolytischen Spaltung einer kovalenten Bindung werden bis zur Bildung des freien Carbeniumions mehrere Zwischenstufen durchlaufen[63]:



(49)

Zunächst entsteht über einen energetisch hochliegenden Übergangszustand ein inneres Ionenpaar. Die kovalente Bindung ist aufgehoben, die Ionen bleiben jedoch in einem engen Kontakt und sind von einer gemeinsamen Solvathülle umgeben. Die Vorderseite dieses inneren Ionenpaars ist durch die Abgangsgruppe abgeschirmt, so daß ein nucleophiler Angriff nur von der Rückseite erfolgen kann. Erfolgt dieser nucleophile Angriff durch das Lösungsmittel, spricht man von einem k_s-Prozeß.

Der nucleophile Angriff kann auf dieser Stufe auch durch eine Nachbargruppe erfolgen, z.B. der Dreifachbindung. Durch diesen sog. k_{Δ} -Prozeß (Beteiligungsreaktion) erhält man cyclische Reaktionsprodukte. Daneben besteht auch die Möglichkeit, daß die Abgangsgruppe in einer sogenannten inneren Rückkehr wieder eine kovalente Bindung eingeht.

In einer weiteren Reaktionsstufe schieben sich Lösungsmittelmoleküle zwischen die beiden Ionen, man erhält ein äußeres (solvent separated) Ionenpaar, wobei sich Abgangsgruppe und Carbeniumion noch im gegenseitigen Anziehungsbereich befinden. Dieses solvensgetrennte Ionenpaar kann entweder von der Rückseite durch ein Nucleophil oder von der Vorderseite durch das Lösungsmittel substituiert werden.

Schließlich wird die Entfernung der beiden Ionen durch weitere Lösungsmittelmoleküle noch vergrößert, es bilden sich unabhängige, vollständig solvatisierte Ionen, die sowohl mit dem Lösungsmittel, als auch mit anderen Nucleophilen Substitutionsreaktionen eingehen können. Man spricht hier von einem K_c-Prozeß.

Natürlich kann bereits die Ausgangsverbindung R-X in einer S_N2-Reaktion mit einem Nucleophil abreagieren. Auch dies wird als k_s-Prozeß bezeichnet.

Von welcher Stufe aus eine Reaktion erfolgt hängt von der Stabilität des Carbeniumions, von der Abgangsgruppe und von der Art des Lösungsmittels ab.

Ein Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante, d.h. hoher Polarität, kann die Anziehungskräfte der beiden Ionen leicht überwinden und erleichtert dadurch die Bildung freier Ionen.

Die Bildung von inneren Ionenpaaren wird dagegen von der Ionisierungsstärke Y des Lösungsmittels bestimmt. Die Y-Werte erhält man aus der WINSTEIN-GRUNWALD-Gleichung [80] mit Adamantyltosylat als Bezugssubstanz, die nur eine reine S_N1-Reaktion eingehen kann, und 80% Ethanol/Wasser als Standardlösungsmittel mit Y = 0.

Da der bei den Solvolysen ganz besonders interessante k_Δ-Prozeß von der Stufe des inneren Ionenpaars aus stattfindet, muß ein Lösungsmittel hoher Ionisierungsstärke gewählt werden. Auf der anderen Seite soll das Lösungsmittel eine möglichst geringe Nucleophilie N aufweisen, um eine S_N2-Reaktion d.h. k_s-Prozesse zurückzudrängen. In Frage kommen hier die Trifluoressigsäure (TFA, Y = 4,57, N = -2,35[43]), da sie zu sehr hohen Umlagerungsraten führt[64]. Aber auch mit 2,2,2-Trifluorethanol[65] (TFE, Y = 1,8, N = -3,80[43]), sowie mit Ameisensäure[66] (Y = 3,04, N = -2,35[43]) wurden gute Ergebnisse erzielt, wobei das TFE in Bezug auf seine Nucleophilie in dieser Reihe näher bei der Ameisensäure als bei TFA liegt.

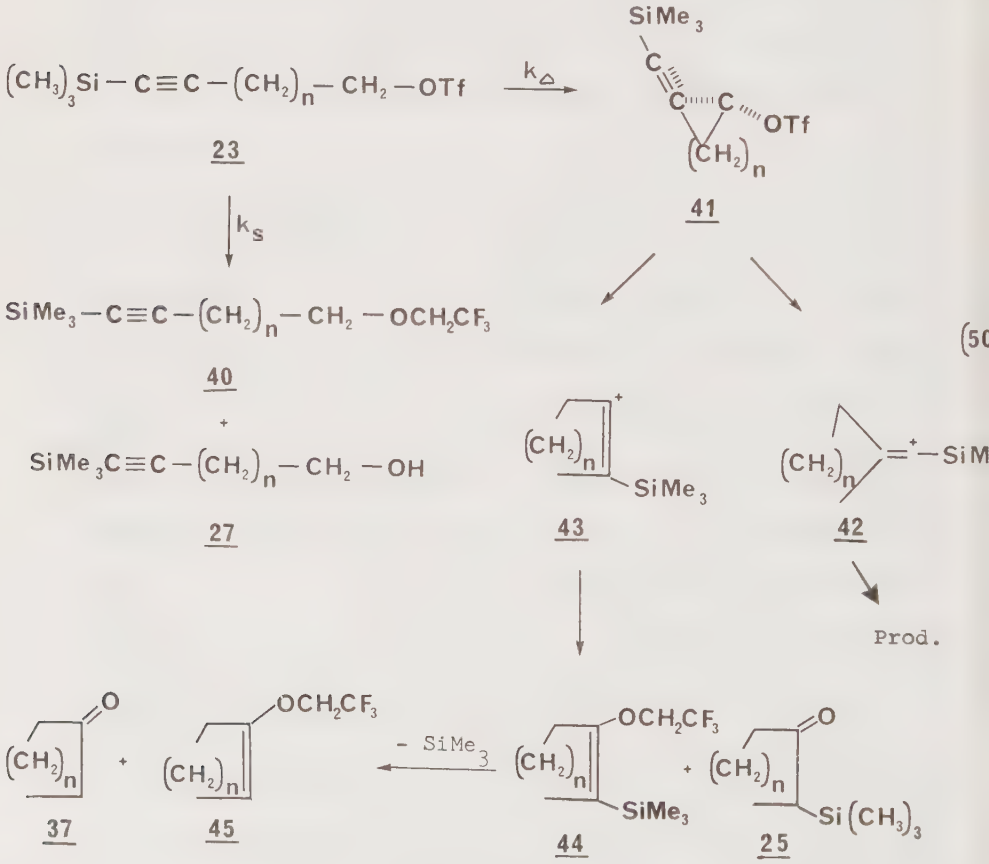
Da die Kohlenstoff-Silizium-Bindung in den Trimethylsilylverbindungen, die zur Solvolyse eingesetzt werden sollen, sehr säureempfindlich ist, konnten die beiden sauren Lösungsmittel Ameisensäure und TFA nicht verwendet werden. Als Lösungsmittel

mit hoher Ionisierungsstärke und geringer Nucleophilie kam daher nur das Trifluorethanol in Frage.

Der Zusatz von Wasser erhöht die Ionisierungsstärke von TFE ($Y_{97\%\ TFE/Wasser}$ = 1,83, N = -2,79[43]) allerdings hat Wasser auch eine hohe Nucleophilie. Um die etwas höhere Ionisierungsstärke auszunützen, aber auch um bei den Solvolysen die leicht analysierbaren Reaktionsprodukte mit Wasser zu erhalten, wurde auch 97% TFE/Wasser als Solvens eingesetzt.

Auch eine gute Abgangsgruppe trägt wesentlich zur Erleichterung der Ionisierung bei. Es wurde daher die Triflatgruppe als eine der besten bekannten Abgangsgruppen gewählt[22]. Die bei der Solvolyse der Triflate entstehende freie Trifluormethansulfonsäure muß wirkungsvoll abgepuffert werden. Hier hat sich in der Vergangenheit Natriumkarbonat als Puffer bewährt[32)33]. So wurden mit Natriumkarbonat in TFE im Vergleich zu anderen Solvolysesystemen die besten Cyclisierungsraten erreicht[33]. Doch bestehen bei der Solvolyse von silylierten Verbindungen die gleichen Vorbehalte gegen eine heterogene Pufferung, wie bei den Synthesen der trimethylsilylierten Triflate. Deshalb wurde bei den Solvolysen auf Lutidin als Puffer zurückgegriffen, zudem es sich herausgestellt hat, daß bei den gaschromatographischen Analysen der Solvolyseprodukte durch geeignete Wahl der Analysenbedingungen das Lutidin nicht stört. Es ergab sich daher ein typischer Solvolyseansatz von Triflat : Lutidin : 100% Trifluorethanol bzw. 97% TFE/Wasser wie 1 : 2 : 40.

Welche Produktpalette man bei der Solvolyse der offenkettigen Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c in 97% TFE/Wasser durch k_s- und k_Δ -Prozesse erwarten kann, zeigt Gleichung 50. Bei der Solvolyse in 100% TFE sollten die Alkohole 27 sowie die Ketone 25 und 37 im Solvolysegemisch nicht enthalten sein.



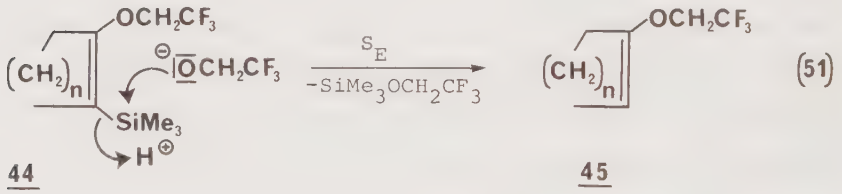
a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3

Durch Reaktion mit dem Lösungsmittel (TFE, Wasser) bilden sich durch nucleophile Substitution (k_S-Prozeß) offenkettige Trimethylsilylalkenyl-trifluorethylether 40 und die entsprechenden Alkohole 27. Durch eine Beteiligungsreaktion (k_Δ-Prozeß) können sich über den Übergangszustand 41 die umgelagerten Kationen 42 und 43 bilden. Ein Vinylkation 42, das α-ständig zur Trimethylsilylgruppe eine positive Ladung trägt, ist wegen seiner linearen Struktur gegenüber dem gewinkelten cyclischen Vinylkation 43 energetisch günstiger, wenn die Trimethylsilylgruppe eine α-ständige positive Ladung in einer ähnlichen Größenordnung stabilisieren kann wie die Methylgruppe (Vergl. Kapitel 1.2.). Einerseits erwartet man aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen der positiven Ladung am α-C-Atom und der positiven Partialladung am elektropositiven Silizium-Atom eher eine Destabilisierung durch die Trimethylsilylgruppe im Vergleich zur Methylgruppe. Andererseits zeigen Rechnungen, daß ein Vinylkation durch eine α-ständige Trimethylsilylgruppe im gleichen Maße stabilisiert sein sollte wie durch eine Methylgruppe[67]. Auch zu dieser Frage kann man durch die Analyse der bei den Solvolysen der Trimethylsilylakinyltriflate 23a-c entstehenden Produkte eine Aussage erwarten.

Aus dem cyclischen Vinylkation 43, das durch die ß-ständige Trimethylsilylgruppe stabilisiert ist, bilden sich durch Reaktion mit dem Lösungsmittel (TFE, Wasser) die Cycloalken-1-yltrifluorethylenolether 44 und die 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25. Man kann allerdings erwarten, daß die Verbindungen 44 und 25 unter den bei der Solvolyse herrschenden Bedingungen die Trimethylsilylgruppe verlieren und man die Cycloalken-1-yltri-

fluorethylenolether 45 bzw. die unsubstituierten cyclischen Ketone 37 findet.

In Vinylsilanen kann die Trimethylsilylgruppe sehr leicht elektrophil durch ein Proton substituiert werden[1]. Man kann daher erwarten, daß unter den Solvolysebedingungen in dem sauren Lösungsmittel TFE aus den Trimethylsilylenolethern 44 durch Substitution durch ein Proton die desilylierten Enolether 45 entstehen:

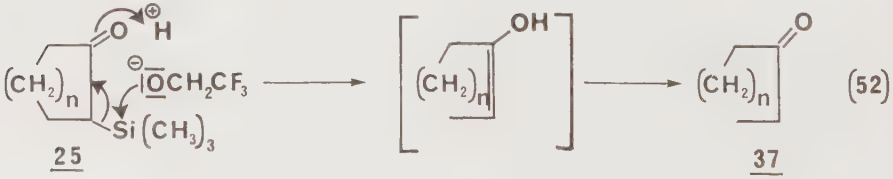


44 45 (51)

a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3

Eine Triebkraft dieser Reaktion dürfte auch die Ausbildung einer Silizium-Sauerstoff-Bindung sein.

In ähnlicher Weise können auch die 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25 durch nucleophilen Angriff des Trifluorethanols desilyliert werden[68]:



25 37 (52)

a) n = 1 , b) n = 2 , c) n = 3

6.2. Das Cyclopentenylsystem

Das Cyclopentenylkation 46 ist aufgrund seiner gewinkelten Struktur eine energetisch ungünstige Spezies. Es konnte weder durch Cyclisierung bei der Solvolyse des Pentinyltriflats 28b noch durch direkte Solvolyse des Cyclopentenyltriflats 47 erzeugt werden[62]:

47 (53) 46

$HC\equiv C-(CH_2)_2-CH_2-OTf$

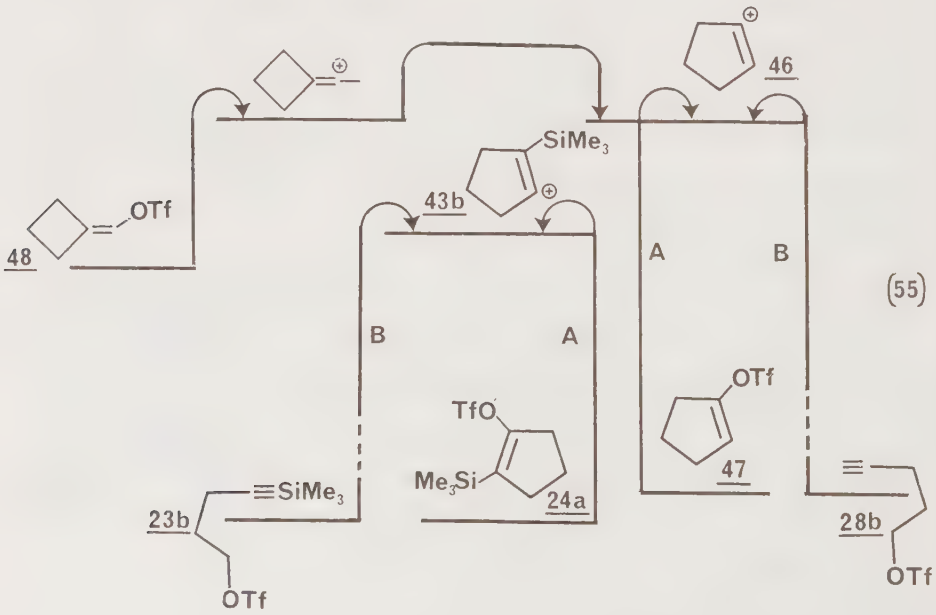
28b

Bei der Solvolyse des Cyclopentenyltriflats 47, die im Vergleich zum Cyclohexen-1-yltriflat bzw zum Cyclohepten-1-yltriflat (vergl. Kap. 1.2.) sehr langsam und erst bei hohen Temperaturen abläuft, findet keine C-O-Bindungsspaltung und damit Bildung des Cyclopentenylkations 46 statt, sondern das System weicht auf eine O-S-Bindungsspaltung aus.

Bei der Solvolyse des Cyclobutyliden-methyl-triflats 48 in TFE unter Zusatz von Tetraethylammoniumbromid entsteht allerdings überwiegend das Cyclopenten-1-yltriflat 47[62]:

48 46 47 (54)

Dies kann man erklären durch eine während der Solvolyse stattfindende Umlagerung des Cyclobutylidenmethyltriflats in das Cyclopentenylkation, das allerdings sofort mit dem Triflatanion wieder eine kovalente Bindung eingeht und das Cyclopenten-1-yltriflat bildet. Das Cyclopentenylkation läßt sich auch in diesem Fall nicht mit anderen Anionen z.B. dem Lösungsmittel oder zugesetzten Bromidionen abfangen. Die Umlagerung des Cyclobutylidenmethyltriflats in das Cyclopentenylkation wird durch eine höhere Grundzustandsenergie von 48 gegenüber 47 ermöglicht. Der geringere Energieunterschied zwischen 48 und 46 läßt sich in einer Solvolysereaktion aufbringen, während der höhere Energieunterschied von 47 nach 46 in einer solchen Reaktion nicht aufgebracht werden kann. Dieser Sachverhalt wird qualitativ in Schema 55 wiedergegeben:



(55)

Durch den stabilisierenden Effekt der zur positiven Ladung ß-ständigen Trimethylsilylgruppe sollte das entsprechende Trimethylsilylcyclopentenylkation energetisch um etwa 85 kJ/Mol günstiger liegen als das unsubstituierte Cyclopentenylkation. Nur wenn diese Stabilisierung ausreicht, die Reaktionswege A und B in Schema 55 möglich zu machen, sollten in den Solvolysen des Trimethylsilylpentinyltriflats 23b und des Trimethylsilylcyclopenten-1-yltriflats 24a Folgeprodukte eines Cyclopentenylkations nachgewiesen werden können. Auch dies ist schematisch in Schema 55 wiedergegeben.

6.3 Solvolyse der Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c und der 2-Trimethylsilylcycloalken-1-yltriflate 24a,b.

Das 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflat 23a, das 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltriflat 23b und das 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflat 23c wurden in 100% Trifluorethanol bzw. in 97% TFE/Wasser mit Lutidin als Puffer im Verhältnis von 1 : 40 : 2 bei 60° drei Tage lang solvolysiert. Das 2-Trimethylsilylcyclopent-1-yltriflat 24a und das 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltriflat 24b wurden in 97% TFE/Wasser unter den gleichen Bedingungen solvolysiert. Die entstehenden Solvolysegemische wurden durch Kapillar-Gaschromatographie analysiert, wobei mit einem Integrator die Peakflächenprozente ermittelt wurden. Es wurde keine Korrektur durch Response-Faktoren durchgeführt, da aufgrund der Ähnlichkeit der Substanzen im Solvolysengemisch keine allzu großen Unterschiede in der Empfindlichkeit des FID-Detektors zu erwarten waren. Die einzelnen Solvolyseprodukte wurden durch GC-MS-Kopplung, durch Retentionszeitenvergleich mit authentischen Proben und zum Teil durch präparative Gaschromatographie mit anschließender ^{1}H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

Die Ergebnisse der Solvolysen der offenkettigen Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c in 97% TFE/Wasser sind in Tabelle 2 aufgeführt. In Tabelle 3 finden sich die Ergebnisse der Solvolysen in 100% TFE. Tabelle 4 zeigt eine Zusammenstellung der Solvolyseergebnisse am 6-Trimethylsilyl-hex-5-in-1-yltriflat 23c in 97% TFE/Wasser bei 60° verglichen mit Solvolysen des 7-Tri-

methylsilyl-hept-6-in-1-yltosylats 50 und des Hept-6-in-1-yltosylats 51 in Essigsäure, sowie des Hex-5-in-1-yltriflats 28c in TFE bei 0°[32]. In Tabelle 5 sind die Umlagerungsraten des 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflats 23a mit den Umlagerungsraten des Pent-3-in-1-yltriflats 51[33] und des But-3-in-1-yltriflats 28a[70] verglichen. In Tabelle 6 finden sich die Ergebnisse der Solvolysen der Trimethylsilylcycloalken-1-yltriflate 24a,b. Tabelle 7 schließlich zeigt die Abhängigkeit der Umlagerungsrate von der Temperatur bei Solvolysen von Pent-3-in-1-yltriflat 51 in 100% TFE mit Lutidin als Pufferbase[52].

Tabelle 2: Solvolyse der Trimethylsilylalkinyltriflate 23b,c in 97% TFE/Wasser bei 60°.

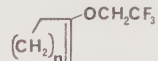
	23b (n=2)	23c (n=3)
$SiMe_3-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2-OH$ 27	15%	1%
$\equiv Si-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2-OCH_2CF_3$ 40	62%	6%
$H-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2\ OCH_2CF_3$ 49	7%	-
 45	-	78%
37	-	7%
Rest (nicht identifiziert)	16%	8%

Tabelle 3: Solvolyse der Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c in 100% TFE bei 60°

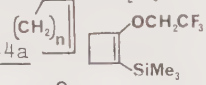
	23a (n=1)	23b (n=2)	23c (n=3)
$SiMe_3-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2-OH$ 27	-	4%	1%
$\equiv Si-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2-OCH_2CF_3$ 40	73%	82%	8%
$H-C\equiv C-(CH_2)_n-CH_2-OCH_2CF_3$ 49	-	2%	-
 45/44a	-/16%	-	76%
37	-	-	0,5%
Rest (nicht identifiziert)	11%	12%	14,5%

Tabelle 4: Umlagerungsraten der Hexinylsysteme

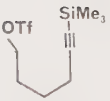
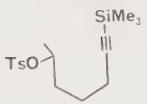
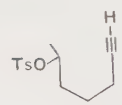
	Bedingungen	Umlagerungsrate
 23c	TFE/60°	ca.80%
28c	TFE/0°	38%[32]
 50	HOAc	38%[69]
 51	HOAc	26%[69]

Tabelle 5: Umlagerungsraten der Butinylsysteme

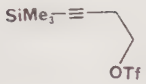
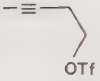
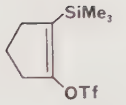
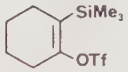
Triflat		Bedingungen	Umlagerungsrate
23a		TFE/60°	ca.16%
52a		TFE/60°	76%[33]
28a		TFA/55°	76%[70]

Tabelle 6: Solvolyse der 2-Trimethylsilyl-cycloalkenyltriflate 24a,b in 97% TFE/Wasser bei 60°

		24	45	38
24a		100%[a]	-	-
24b		5%	71%	8%[b]

a) bezogen auf eingesetztes Triflat

b) der Rest von 16% wurde nicht identifiziert

Tabelle 7: Temperaturabhängigkeit der Umlagerungsraten von Pent-3-in-1-yltriflat in TFE[52].

Temperatur	Umlagerungsrate
20°	80%
40°	77%
60°	76%
80°	70%

In einem Kontrollversuch wurde das Verhalten der 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25a,b unter den Bedingungen der Solvolyse (100% TFE/Lutidin/60°) untersucht. Nach der Solvolyse wurden ausschließlich die nicht silylierten Ketone Cyclopentanon und Cyclohexanon erhalten.

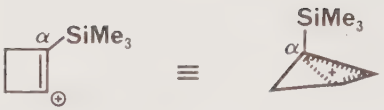
Ein weiterer Kontrollversuch galt der Frage, ob die Trimethylsilylalkinole 27a-c unter den Solvolysebedingungen Lösungsmittel bzw. Wasser an die Dreifachbindung addieren. Dies war nicht der Fall.

6.4. Diskussion der Solvolyseergebnisse

a) Solvolyse des 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflats 23a.

Wie Tabelle 3 zeigt findet man bei der Solvolyse des 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflats 23a in 100% TFE 73% 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltrifluorethylether 40a und 16% 1-Trimethylsilylcyclobutenyltrifluorethylenolether 44a. Diese Produkte wurden über GC-MS nachgewiesen (Abb. S. 97, 98). Daneben finden sich noch insgesamt 11% nicht identifizierte Produkte.

Im Vergleich zur Umlagerungsrate des But-3-in-1-yltriflats 28a von 76% (vergl. Tabelle 5) ist die Umlagerungsrate von 16% beim Trimethylsilylbutinyltriflat 23a überraschend gering. Dies hat zwei Gründe. Zum einen ist das Trimethylsilylbutinyltriflat 23a wesentlich stabiler als das Butinyltriflat 28a. Dies bedeutet, daß zur Spaltung der C-O-Bindung unter Beteiligung der Dreifachbindung und Ausbildung eines inneren Ionenpaars eine höhere Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß. Es wird daher bevorzugt nucleophile Substitution der Triflatgruppe durch das Lösungsmittel unter Bildung des 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltrifluorethylethers 40a eintreten. Der zweite Grund für die geringe Umlagerungsrate liegt in der Struktur des Cyclobutenylkations 43a. Dieses wird, wie durch umfangreiche experimentelle Daten und Rechnungen bewiesen ist[22], dadurch stabilisiert, daß die positive Ladung über drei C-Atome verteilt ist:



43a

Dadurch befindet sich ein Teil der positiven Ladung am α-C-Atom, was nicht zu einer Stabilisierung durch die Trimethylsilylgruppe, sondern zu einer Destabilisierung des Kations führt. SCHUMACHER stellte bei der Solvolyse eines trimethylsilylierten Homopropargylderivats, nämlich des trans-2-Trimethylsilylethinylcycloheptylsulfonats in TFE keine Umlagerung in das entsprechenden Cyclobutenylsystem fest[57].

Gleichfalls überraschend bei der Solvolyse des 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflats 23a ist, daß im entstehenden cyclischen Enolether 44a die Trimethylsilylgruppe nicht abgespalten wurde. Auch dies läßt sich mit der besonderen Struktur des Cyclobutenylkations 43a erklären. Die positive Teilladung am α-C-Atom verhindert die elektrophile Substitution durch ein Proton gemäß Gleichung 51.

b) Solvolyse des 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltriflats 23b und des 2-Trimethylsilylcyclopentenyltriflats 24a.

Wie aus den Tabellen 2 und 3 hervorgeht, konnten bei der Solvolyse des 5-Trimethylsilyl-pent-4-in-1-yltriflats 24b keine Folgeprodukte des Cyclopentenylkations nachgewiesen werden. Durch präparative Gaschromatographie und anschließende ^{1}H-NMR-

Spektroskopie konnten nachgewiesen werden: 82% 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltrifluorethylether 40b bei der Solvolyse in 100% TFE bzw. 62% des Trifluorethylethers 40b bei der Solvolyse in 97% TFE/Wasser und 2% des desilylierten Pent-4-in-1-yltrifluorethylethers 49b (100% TFE) bzw. 7% dieses Trifluorethylethers (97% TFE/Wasser). Durch Retentionszeitenvergleich mit der authentischen Probe wurde 4% des 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-ols 27b bei der Solvolyse in 100% TFE bzw. 15% dieses Alkohols bei der Solvolyse in 97% TFE/Wasser nachgewiesen. Weiterhin wurden bei der Solvolyse insgesamt 12% (100% TFE) bzw. 16% (97% TFE/Wasser) nicht identifizierte Produkte erhalten. Die genannten Produkte wurden außerdem durch GC-MS identifiziert (Abb. S. 98-100).

Die Trimethylsilylgruppe ist folglich nicht in der Lage das Cyclopentenylkation derart zu stabilisieren, daß es auf diesem Wege zugänglich ist. Mit anderen Worten: die Stabilisierung von ca. 85 kJ/Mol durch die Trimethylsilylgruppe reicht nicht aus, um das Cyclopentenylkation durch Umlagerung aus dem 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltriflat 23b erzeugen zu können. (Weg B in Gleichung 55)

Auch bei der Solvolyse des 2-Trimethylsilylcyclopenten-1-yltriflats 24a konnten keine Folgeprodukte des Cyclopentenylkations gefunden werden (Tab. 6). Nach der Solvolyse dieses Triflats in 97% TFE/Wasser bei 60° war nach drei Tagen das eingesetzte Triflat noch vollständig erhalten, d.h. auch auf diesem direkten Weg (A in Gleichung 55) ist die Erzeugung des Cyclopentenylkations nicht möglich. Damit entspricht das Solvolyseverhalten des Trimethylsilylcyclopentenyltriflats 24a völlig dem des Cyclopentenyltriflats 47.

c) Solvolyse des 6-Trimethylsilyl-hex-5-in-1-yltriflats 23c und des 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltriflats 24b.

Die Ergebnisse der Solvolysen des 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflats 23c in 97% TFE/Wasser bzw. in 100% TFE sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Durch Retentionszeitenvergleich mit der authentischen Probe konnte jeweils 1% 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-ol 27c nachgewiesen werden. Dieser Alkohol entsteht durch nucleophile Substitution durch das im Lösungsmittel enthaltene Wasser. Durch GC-MS nachgewiesen wurden 8% (100% TFE) bzw. 6% (97% TFE/Wasser) 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltrifluorethylether 40c, der durch nucleophile Substitution durch das Lösungsmittel entsteht. Das Hauptprodukt bei beiden Solvolysen war Cyclohexen-1-yltrifluorethylenolether 45c. Er wurde nachgewiesen durch Retentionszeitenvergleich mit den Solvolyseprodukten des Hex-5-in-1-yltriflats 28c, die wie früher gezeigt wurde[32] zu 40% den Trifluorethylenolether 45c enthalten. Man erhält bei der Solvolyse von 23c 76% (100% TFE) bzw. 78% (97% TFE/Wasser) des Trifluorethylenolethers 45c. Weiterhin wurde durch Retentionszeitenvergleich mit der authentischen Probe 0,5% (100% TFE) bzw. 7% (97% TFE/Wasser) Cyclohexanon nachgewiesen. Nicht identifiziert wurden insgesamt 14,5% (100% TFE) bzw. 8% (97% TFE/Wasser) der Solvolyseprodukte. (Abbildung der GC-MS-Spektren S. 101-103).

Man findet also bei der Solvolyse des 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflats 23c eine Umlagerungsrate von ca. 80%. Damit ist die Umlagerungsrate mehr als doppelt so hoch wie beim Hexinyltriflat 28c. Es werden hier zwar die Umlagerungsraten bei

verschiedenen Temperaturen verglichen (0° und 60°), jedoch sollte die Umlagerungsrate bei höherer Temperatur eher abnehmen (vergl. Tabelle 7), so daß bei 0° eine etwas höhere Umlagerungsrate zu erwarten wäre.

Erwartungsgemäß wurde bei den cyclischen Solvolyseprodukten 45b und 37b die Trimethylsilylgruppe abgespalten. Bei den offenkettigen Produkten ist sie jedoch erhalten geblieben. Daraus läßt sich schließen, daß die Trimethylsilylgruppe erst nach der Bildung eines cyclischen Vinylkations nach dem oben diskutierten Mechanismus abgespalten wird (Gleichung 51 und 52). Im GC-MS-Spektrum des Solvolysegemisches findet man Hinweise auf den dabei entstehenden Trimethylsilyltrifluorethylether (Abb. S. 102). Er wurde in den Tabellen und bei der Berechnung der Produktzusammensetzung nicht berücksichtigt, da er sich erst sekundär aus den Solvolyseprodukten bildet.

PETERSON und Mitarbeiter haben den Einfluß einer Trimethylsilylgruppe auf die Cyclisierungsrate bei der Solvolyse des 7-Trimethylsilyl-hept-6-in-2-yltosylats 50 im Vergleich zum Hept-6-in-2-yltosylat 51 untersucht[69]. Sie führten die Solvolysen in Essigsäure durch und fanden bei der silylierten Verbindung eine Steigerung der Umlagerungsrate von 26% auf 38% (vergl. Tabelle 4). Sie zogen daraus den Schluß, daß die stabilisierende Wirkung der Trimethylsilylgruppe auf ein Cyclohexenylkation nicht sehr stark sei. Die geschilderten Ergebnisse am Trimethylsilylhexinyltriflat 23c widersprechen dem Ergebnis von PETERSON jedoch. Dies deutet darauf hin, daß bei Verwenden des sauren Solvens Essigsäure die Trimethylsilyl-

gruppe so früh im Verlauf der Umlagerung abgespalten wird, daß sie ihre stabilisierende Wirkung auf das Cyclohexenylkation nicht mehr entfalten kann.

Die Tatsache, daß bei der Solvolyse des Triflats 23c anders als bei den Solvolysen des Hept-5-in-1-yltriflats 52c keine Folgeprodukte des Cyclopentyliden-Vinylkations 42c (vergl. Gleichung 50) nachgewiesen werden konnten, zeigt eine deutlich geringere Stabilisierung von α-ständigen Vinylkationen durch die Trimethylsilylgruppe im Vergleich zur Stabilisierung durch eine Methylgruppe. Dies widerspricht Rechnungen (3-21G/3-21G) von APELOIG und STANGER, aus denen hervorgeht, daß die Trimethylsilylgruppe ein α-Vinylkation gleich stark stabilisieren sollte wie eine Methylgruppe[71].

Bei der Solvolyse des 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltriflats 24b erhält man nach drei Tagen bei 60° neben 5% unumgesetztem Ausgangstriflat 8% Cyclohexanon und 71% Cyclohexenyltrifluorethylether (vergl. Tabelle 6). Diese Produkte wurden durch Vergleich der Gaschromatogramme der Solvolyseprodukte des 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltriflats 24b und der Solvolyseprodukte des 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflats 23c nachgewiesen. Das unsubstituierte Cyclohexenyltriflat 47b hat bei der Solvolyse in TFE bei 100° eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 2 \times 10^{-7}$ [32]. Das bedeutet eine Halbwertszeit von etwa 58 Tagen. Da das 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltriflat 24b schon nach drei Tagen in TFE bei 60° fast vollständig abreagiert hat, bedeutet dies eine starke Geschwindigkeitssteigerung. Auch dies unterstreicht eindrücklich den starken stabilisierenden Effekt der Trimethylsilylgruppe auf eine ß-ständige positive Ladung, auch im Falle von Vinylkationen.

7. Zusammenfassung

Die Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c konnten in guten Ausbeuten aus den entsprechenden Alkoholen durch Reaktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Gegenwart von 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylpyridin dargestellt werden.

Es konnte gezeigt werden, daß 2-Trimethylsilylcycloalkanone nicht durch Silylierung von Ketonderivaten analog einer Alkylierung dargestellt werden können, sondern daß man zu ihrer Darstellung von cyclischen Vinylsilanen ausgehen muß. Es gelang, einen einfachen Reaktionsweg zur Darstellung von 2-Trimethylsilyl-cycloalkanonen 25 auszuarbeiten. Ausgehend von den Trimethylsiylcycloalkenen 33a-d konnten über die Epoxide 35a-d und die Alkohole 36a-d das 2-Trimethylsilylcyclopentanon 25a, das 2-Trimethylsilylcylohexanon 25b, das 2-Trimethylsilylcycloheptanon 25c und das 2-Trimethylsilylcyclooctanon 25d in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Dabei wurde ein weiteres Mal die enorme Reaktionsträgheit der Achtringepoxide festgestellt.

Erstmalig konnten auch das 2-Trimethylsilylcyclopenten-1-yltriflat 24a und das 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltriflat 24b dargestellt werden. Sie sind nicht durch Umsetzung der entsprechenden Ketone mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid erhältlich, sondern man muß von den 2-Trimethylsilylcycloalk-1-en-1-yltrimethylsilylenolethern 38 ausgehen. Diese reagieren mit Methyllithium und Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu den Triflaten 24a,b.

Die Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c und die 2-Trimethylsilylcycloalken-1-yltriflate 24a,b wurden in 97% TFE/Wasser bzw. in 100% TFE mit Lutidin als Puffer bei 60° drei Tage lang solvolysiert. Die stark stabilisierende Wirkung einer Trimethylsilylgruppe auf eine ß-ständige positive Ladung zeigte sich an sehr hohen Umlagerungsraten des 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflats 23c. Jedoch reicht der stabilisierende Effekt der Trimethylsilylgruppe nicht aus, um die Erzeugung eines Cyclopentenylkations 46 zu ermöglichen.

Überraschend gering war die Umlagerungsrate beim 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflat 23a. Dies wurde auf die besonderen Stabilisierungsverhältnisse im Cyclobutenylkation zurückgeführt.

Es konnte somit gezeigt werden, daß der ß-Effekt auch bei Vinylkationen zu einer Stabilisierung führt. Jedoch reicht der Effekt nicht aus, auch sehr gespannte cyclische Vinylkationen wie das Cyclopentenylkation erzeugbar zu machen.

8. Experimenteller Teil

8.1. Vorbemerkungen

Es wurden folgende Geräte verwendet:

Gaschromatographie

Geräte: Hewlett-Packard 5721 mit FID
Hewlett-Packard 5722 mit WLD
Carlo Erba 2301 Ac mit CT Programmer 220 als FID

Säulen: Gepackte Stahlsäulen, 2,5 m lang, 1/8" Durchmesser (analytisch) oder 1/4" (präparativ).
Trägermaterial Chromosorb PAW 60/80 oder 80/100.
Stationäre Phasen Carbowax 20 M, Silicon SE 52 und EGS, jeweils 10% Belegung.

Kapillarsäulen aus Duran, Innendurchmesser 0,3 mm, 20-30 m Länge, Stationäre Phasen OV 235, Silicon SE 52 und Carbowax 20 M.

Als Trägergase fanden Stickstoff und Helium Anwendung.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit einem Hewlett-Packard Integrator 3385 A.

Masenspektroskopie

Varian MAT 112 S, mit GC-MS-Kopplung. Es wurden dieselben Säulen wie oben beschrieben verwendet.

IR-Spektroskopie

Philips PYE UNICAM SP 1000 und Perkin-Elmer 398.
Die Lage der Banden wird in cm^{-1} angegeben.
Bandenintensität: (s) stark, (m) mittel, (w) schwach, (sh) Schulter.
Alle Substanzen wurden als Film zwischen Kochsalzplatten vermessen.

NMR-Spektroskopie

Varian EM 360, Bruker WP 80, Bruker HFX 90, Bruker WH 90, Bruker WM 400

Die NMR-Spektren wurden in Deuterochloroform aufgenommen, wobei das darin enthaltene Chloroform als Standard diente. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben. Wenn nicht anders angegeben wurden die ^{1}H-NMR-Spektren bei 60 MHz aufgenommen.

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

8.2. Synthese der Trimethylsilylalkinyltriflate 23a-c

8.2.1. 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflat 23a:

In einen Dreihals-Rundkolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter gibt man unter Kühlung auf -10° 0,12 mol Trifluormethansulfonsäureanhydrid, 0,15 mol 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-pyridin und 500 ml absolutes Methylenchlorid. Über den Tropftrichter läßt man langsam 0,1 mol Trimethylsilylbutinol in 100 ml absolutem Methylenchlorid zutropfen. Man rührt noch eine Stunde bei Eiskühlung und anschließend 12 Stunden bei

Raumtemperatur. Das Gemisch wird eingeengt und zur Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert.

Ausbeute: 72%

IR: (Abb. S. 82) 2990 (m), 2200 (m, C≡C), 1430 (s, SO_2), 1260 (s,Si-C), 1220 (s, CF_3), 1155 (s, CF_3), 970 (s), 850 (s, Si-C).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 82) 4,5 ppm (Triplett, 2 Methylenprotonen) 2,7 ppm (Triplett, 2 Methylenprotonen), 0,1 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.2.2. 5-Trimethylsiylpent-4-in-1-yltriflat 23b:

Ausbeute: 75%

IR: (Abb. S. 83) 2990 (m), 2190 (m, C≡C), 1430 (s, SO_2), 1255 (s, Si-C), 1220 (s, CF_3), 1155 (s, CF_3), 940 (s), 850 (s, Si-C).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 83) 4,6 ppm (Triplett, 2 Methylenprotonen der Triflatgruppe benachbart) 2,4 ppm (Triplett, 2 Methylenprotonen), 1,95 ppm (Quintuplett, 2 Methylenprotonen), 0,1 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.2.3. 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflat 23c:

Ausbeute: 80%

IR: (Abb. S. 84) 2980 (m), 2180 (m, C≡C), 1420 (s, SO_2), 1255 (s, Si-C), 1220 (s, CF_3), 1150 (s, CF_3), 935 (m), 850 (s, Si-C).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 84) 4,6 ppm (Triplett, 2 Methylenprotonen), 2,3 ppm (Triplett, 2 Methylenprotonen), 1,8 ppm (Multiplett,

4 Methylenprotonen), 0,2 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.3. Versuche zur α-Silylierung von Cycloalkanonen

8.3.1. Umsetzung von 1-[Cyclopenten-1-yl-1-]-pyrrolidin 29 mit Chlortrimethylsilan[39)40)]:

Zu 0,01 mol des Enamins 29 in 25 ml trockenem Dioxan werden 0,01 mol Chlortrimethylsilan zugetropft und 12 Stunden unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, um die N-Silylierung zurückzudrängen. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, gibt 5 ml Wasser zu der Mischung und erhitzt eine weitere Stunde unter Rückfluß. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel bis auf einen Rest von ca. 5 ml im Vakuum abgedampft. Das Konzentrat wird mit 75 ml Ether ausgeschüttelt, der Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. In der Reaktionsmischung konnte das 2-Trimethylsilylcyclopentanon 25a nicht nachgewiesen werden.

Variation: Das Enamin 29 wird in trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt. Nach Zutropfen von Chlortrimethylsilan wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe von Wasser wird sofort destilliert, um das Produkt mit Wasserdampf überzutreiben. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Ether und weiterer Aufarbeitung konnte auch hier kein 2-Trimethylsilylcyclopentanon 25a erhalten werden.

In einer weiteren Modifikation dieser Vorschrift wird das Enamin 29 in absolutem Dioxan vorgelegt und Jodtrimethylsilan als Silylierungsmittel zugetropft. Auch so konnte 25a nicht erhalten werden.

8.3.2. 2-Chlorcyclopentanon 30[42]:

In 250 ml trockenen Tetrachlorkohlenstoff werden 0,1 mol Cyclopentanon und 0,1 mol N-Chlorsuccinimid gegeben. Zur Vermeidung von Zweitchlorierung wird ein Tropfen Salzsäure zugegeben. Man gibt noch etwas Kettenstarter hinzu und erhitzt 20 Stunden unter Rückfluß. Nach beendeter Reaktion schwimmt das Succinimid oben auf der Reaktionsmischung. Man filtriert ab, dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert.
Ausbeute: 25%

Sdp.: 65° (12 torr).

8.3.3. 2-Chlorcyclohexanon:

Man gibt jeweils 0,1 mol Cyclohexanon und N-Chlorsuccinimid in 250 ml trockenen Tetrachlorkohlenstoff. Nach Zugabe von Kettenstarter wird unter Rückfluß erhitzt. Bereits nach drei Stunden zeigt das oben schwimmende Succinimid das Ende der Reaktion an. Nach Aufarbeiten erhält man 60% 2-Chlorcyclohexanon.

Sdp.: 90° (20 torr).

8.3.4. Umsetzung von 2-Chlorcyclopentanon mit Magnesium und Chlortrimethylsilan:

Zu 36 mmol Magnesiumspänen in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran werden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern 30 mmol 2-Chlorcyclopentanon in 30 ml absolutem THF und 30 mmol Chlortrimethylsilan in 30 ml absolutem THF zugetropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich und wird nach beendeter Zugabe noch 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird Wasser im Überschuß zugegeben und mit Pentan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Es kann kein 2-Trimethylsilylcyclopentanon 25a erhalten werden.

Modifikation: Man setzt statt 2-Chlorcyclopentanon dessen Ethylenglykolketal 31 ein. Auch in diesem Fall tritt keine Silylierung ein.

8.3.5. Umsetzung des Ketals 31 mit Hexamethyldisilan:

In 10 ml trockenem Acetonitril werden 5 mmol Hexamethyldisilan vorgelegt. Nach Zugabe des Chlorketals 31 wird die Reaktionsmischung 2 Stunden auf 50° erwärmt. Anschließend wird bei Raumtemperatur mehrere Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Auch mit dieser Methode kann keine Substitution des Chlors durch die Trimethylsilylgruppe erzielt werden.

8.4. Synthese der 2-Trimethylsilylcycloalkanone 25a-d[52)]

8.4.1. 1-Trimethylsilylcyclopenten aus Cyclopentanontosylhydrazon 32[53)]:

Aus p-Toluolsufonylhydrazin (Tosylhydrazin)[78)] und Cyclopentanon wird das Tosylhydrazon 32 dargestellt[53a)]. Eine Lösung von 20 mmol dieses Hydrazons in 90 ml Tetramethylethylendiamin wird auf -78° gekühlt. Man tropft 80 mmol n-Butyllithium in Hexan zu. Fünf Minuten nach der Zugabe läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 40 Minuten. Nach Abkühlung auf 0° werden 80 mmol Chlortrimethylsilan zugetropft. Man rührt weitere eineinhalb Stunden und gibt anschließend Methylenchlorid zur Reaktionsmischung. Man wäscht mit verdünnter Salzsäure, 10%-iger wäßriger Natriumhydrogenkarbonatlösung und schließlich mit gesättigter wäßriger Kochsalzlösung. Man trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat, dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert. Bei der Destillation polymerisiert das Produkt sehr leicht. Man erhält 2-Trimethylsilylcyclopenten 33a in sehr geringen Ausbeuten.

Sdp.: 110° (100 torr).

Die Spektren stimmen mit denen bei 8.4.2. überein.

8.4.2. 1-Trimethylsilylcyclopenten 33a aus Bromcyclopenten[55]:

In einem Kolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer werden 0,38 mol feingeschnittenes Natrium in 100 ml absolutem Ether vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre wird 0,16 mol Chlortrimethylsilan in einer Portion zugegeben. Nachdem die Mischung etwa 15 Minuten gerührt wurde, wird 0,12 mol Bromcyclopenten[72] während einer Stunde zugegeben. Während der Zugabe erwärmt sich die Reaktionsmischung. Es wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach 10 stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden überschüssiges Natrium und feste Reaktionsprodukte abfiltriert. Der Rückstand wird zweimal mit Ether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden sorgfältig mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogenkarbonatlösung, Wasser und schließlich mit gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach der Destillation erhält man das 1-Trimethylsilylcyclopenten 33a in 70% Ausbeute.

Sdp.: 60° (50 torr)

IR: 3020 (w, C=C-H), 2960 (s, C-H), 1590 (m, C=C), 1250 (s, Si-C), 1060 (m), 840 (s, Si-C), 750 (m).

^{1}H-NMR: 6,0 ppm (Singulett, 1 vinylisches Proton), 2,6-2,2 ppm (Multiplett, 4 Protonen im Ring), 2,1-1,65 ppm (Multiplett, 2 Protonen), 0,15 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.4.3. 1-Trimethylsilylcyclohexen 33b:

Ausgehend von 1-Bromcyclohexen[73)74)] konnte das 1-Trimethylsilylcyclohexen 33b in 55% Ausbeute erhalten werden.

Sdp.: 53° (13 torr).

^{1}H-NMR: 5,95 ppm (Multiplett, 1 vinylisches Proton), 2,0 ppm (Multiplett, 4 Protonen), 1,6 ppm (Multiplett, 4 Protonen), 0,0 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.4.4. 1-Trimethylsilylcycloheptен 33c:

Ausgehend von 1-Bromcycloheptен[75)76)] konnte das 1-Trimethylsilylcycloheptен 33c in 60% Ausbeute erhalten werden.

Sdp.: 83° (33 torr).

^{1}H-NMR: 6,15 ppm (Triplett, 1 vinylisches Proton), 2,0-2,4 ppm (Multiplett, 4 Protonen), 1,2-1,9 ppm (Multiplett, 6 Protonen), 0,0 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.4.5. 1-Trimethylsilylcycloocten 33d:

Ausgehend von 1-Bromcycloocten[77)] konnte das 1-Trimethylsilylcycloocten 33d in 70% Ausbeute erhalten werden.

^{1}H-NMR: 6,0 ppm (Triplett, 1 Proton), 2,2 ppm (breites Singulett, 4 Protonen), 1,4 ppm (Singulett, 8 Protonen), 0,0 ppm (Singulett, 9 Protonen).

8.4.6. Trimethylsilylcyclopentenepoxid 35a:

Zu einer Lösung von 37,5 mmol meta-Chlorperbenzoesäure in 50 ml absolutem Methylenchlorid gibt man bei 0° 30 mmol 1-Trimethylsilylcyclopenten 33a. Nach Beenden der Zugabe läßt man eine Stunde rühren und gibt dann die Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter, der wäßrige Kaliumkarbonatlösung überschichtet mit Ether enthält. Beim Schütteln löst sich der Niederschlag von meta-Chlorbenzoesäure auf. Man wäscht die Etherphase mit wäßriger Kaliumkarbonatlösung und anschließend mit gesättigter wäßriger Kochsalzlösung. Die Etherphase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Man erhält das Trimethylsilylcyclopentenepoxid 35a in 91% Ausbeute.

IR: (Abb. S. 85) 2980 (s, C-H), 1440 (w), 1380 (w), 1255 (s, Si-C; Epoxid), 980 (m), 955 (w), 920 (m), 885 (m), 845 (s, Si-C; Epoxid), 790 (m), 750 (m).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 85) 3,15 ppm (Singulett, 1 Proton am Brückenkopf), 2,2-1,2 ppm (Multiplett, 6 Protonen), 0,15 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.4.7. Trimethylsilylcyclohexenepoxid 35b:

Ausbeute: 97%

^{1}H-NMR: (Abb. S. 86) 2,9 ppm (Multiplett, 1 Proton am Brückenkopf), 1,75 ppm (Multiplett, 4 Protonen), 1,2 ppm (Multiplett, 4 Protonen), -0,1 ppm (Singulett, 9 Protonen).

8.4.8. Trimethylsilylcycloheptenepoxid 35c:

Ausbeute: 96%

^{1}H-NMR: (Abb. S. 86) 2,9 ppm (Multiplett, 1 Proton), 1,75 ppm (schlecht aufgelöstes Multiplett, 4 Protonen), 1,4 ppm (breites Singulett, 6 Protonen), 0,0 ppm (Singulett, 9 Protonen).

8.4.9. Trimethylsilylcyxlooctenepoxid 35d:

Ausbeute: 92%

^{1}H-NMR: (Abb. S. 87) 2,7 ppm (Multiplett, 1 Proton), 2,1 ppm (Multiplett, 2 Protonen), 1,4 ppm (breites Singulett, 10 Protonen), 0,0 ppm (Singulett, 9 Protonen).

8.4.10. 2-Trimethylsilylcyclopentanol 36a:

Es werden 40 mmol Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml absolutem Ether vorgelegt und 30 mmol Trimethylsilylcyclopentenepoxid 35a bei -15° zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 12 Stunden. Die Reaktionsmischung wird dann sehr vorsichtig mit Wasser versetzt, um das restliche Lithiumaluminiumhydrid zu zerstören. Dabei darf der Ether nicht vollständig verdampfen, da sich sonst die Mischung zu stark erhitzt und die Trimethylsilylgruppe abgespalten wird. Man filtriert die gesamte Reaktionsmischung über hydrophobiertes Filterpapier. Die wäßrige Phase mitsamt den festen Reaktionsprodukten bleibt im Filter zurück. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält

man das Produkt in 83% Ausbeute. Im Kühlschrank bilden sich weiße Kristalle.

Smp.: 20°

IR: (Abb. S. 88) 3450 (s, O-H), 2950 (s, C-H), 1245 (s, Si-C), 1120 (m, C-O), 1005 (m), 905 (m), 840 (s, Si-C9, 750 (m), 690 (m).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 88) 4,4 ppm (Multiplett, 1 Proton an C-Atom 1), 1,7 ppm (Multiplett, 6 Protonen), 1,2 ppm (Singulett, 1 OH-Proton), 0,95 ppm (Triplett, 1 Proton an C-Atom 2), 0,1 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe). Das Signal bei 1,2 ppm verschwindet nach Ausschütteln der Probe mit D_2O.

8.4.11. 2-Trimethylsilylcyclohexanol 36b:

Ausbeute: 84%

Smp.: 50°

IR: (Abb. S. 89) 3440 (m, O-H), 2940 (s, C-H), 1245 (s, Si-C), 1170 (m, C-O), 1140 (m), 1080 (m), 1050 (m), 1000 (m), 965 (s), 895 (m), 870 (s), 840 (s, Si-C), 750 (m), 690 (m), 625 (w), 475 (w).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 89) 4,0 ppm (Singulett, 1 Proton an C-Atom 1), 1,5 ppm (Multiplett, 10 Protonen), -0,1 ppm (Singulett, 9 Protonen).

8.4.12. 2-Trimethylsilylcycloheptanol 36c:

Das Produkt wurde nicht isoliert, sondern gleich zum Keton oxidiert.

8.4.13. 2-Trimethylsilyloctanol 36d[59]:

10 mmol Trimethylsilylcyclooctenepoxid werden zu einer Suspension von 13 mmol Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Die Mischung wird 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei 8.4.10.

Ausbeute: 82%

^{1}H-NMR: (Abb. S. 90) 3,9-3,4 ppm (Multiplett, 1 Proton an C-Atom 1), 1,9-1,05 ppm (Multiplett, 12 Protonen am Ring, 1 OH-Proton), 0,8 ppm (Multiplett, 1 Proton an C-Atom 2), -0,1 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.4.14. 2-Trimethylsilylcyclopentanon 25a:

Zu 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden 50 mmol Pyridin und 25 mmol Chromtrioxid gegeben. Diese Mischung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird eine Lösung von 3 mmol 2-Trimethylsilylcyclopentanol in 5 ml absolutem Methylenchlorid zugetropft. Man läßt die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur stehen und filtriert ab. Das Filtrat wird in 10% wäßriges Ammoniumchlorid, überschichtet mit Ether gegossen, die Etherphase wird zweimal mit 10% wäßriger Ammoniumchloridlösung, einmal mit 2n Salzsäure und dreimal mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogenkarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Man erhält das 2-Trimethylsilylcyclopentanon

25a in 70% Ausbeute. Zur weiteren Reinigung kann das Produkt im Vakuum umkondensiert werden.

Sdp.: 20° (0,01 torr).

IR: (Abb. S. 91) 2990 (s, C-H), 1725 (s, C=O), 1260 (s, Si-C), 1160 (s), 1030 (m), 855 (s, Si-C).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 91) 2,3-1,6 ppm (Multiplett, 7 Protonen), 0,05 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.4.15. 2-Trimethylsilylcyclohexanon 25b:

Ausbeute: 81%

Sdp.: 30° (0,01 torr).

IR: (Abb. S. 92) 2990 (s, C-H), 1700 (s, C=O), 1260 (s, Si-C), 1130 (m), 850 (s, Si-C).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 92) 2,2 ppm (Multiplett, 4 Protonen), 1,75 ppm (Multiplett, 5 Protonen), 0,05 ppm (9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.4.16. 2-Trimethylsilylcycloheptanon 25c:

Ausbeute: 60%

Sdp.: 50° (0,01 torr)

IR: (Abb. S. 93) 2930 (s, C-H), 1680 (s, C=O), 1250 (s, Si-C), 845 (s, Si-C).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 93) 2,7-0,9 ppm (Multiplett, 11 Protonen), 0,0 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.4.17. 2-Trimethylsilylcyclooctanon 25d:

Ausbeute: 62%

IR: (Abb. S. 94) 3450 (w, Verunreinigung durch Wasser), 3920 (s, C-H), 1690 (s, C=O), 1440 (m), 1240 (s, Si-C), 1010 (m), 835 (s, Si-C).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 94) 2,4 - 2,0 ppm (Multiplett, 2 Protonen), 2,0 - 1,0 ppm (Multiplett, 11 Protonen), -0,1 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.5. Darstellung der 2-Trimethylsilylcycloalken-1-yl-triflate 24a,b:

8.5.1. 2-Trimethylsilylcyclopenten-1-yl-trimethylsilylenolether 38a[48]:

Zu 1,05 equiv. Lithiumhexamethyldisilazan in absolutem Ether wird unter Kühlung auf -78° 2-Bromcyclopentanon[79] gegeben. Zur entstandenen Lösung werden 3,5 equiv. tert. Butyllithium unter Stickstoffatmosphäre langsam zugetropft und die Kühlung 15 Minuten entfernt. In dieser Zeit bildet sich das α-Ketodianion. Es wird erneut auf -78° abgekühlt und 3 equiv. Chlortrimethylsilan zugegeben. Man läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur kommen, puffert den entstandenen Enolether mit 5 eqiv. Triethylamin und verdünnt die Lösung mit Petrolether 30/50. Die Lösung wird mit kalter Natriumhydrogenkarbonatlösung

gewaschen, das Lösungsmittel im Vakuum verdampf und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 25%

IR: 2960 (s, C-H), 1650 (m, C=C), 1250 (s, Si-C), 1050 (w, Si-O-C), 920 (s), 845 (s, Si-C), 735 (s).

8.5.2. 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yl-trimethylsilylenolether 38b:

Ausbeute: 35%

Sdp.: 68° (0,7 torr).

IR: 2960 (s, C-H), 1630 (m, C=C), 1250 (s, Si-C), 1195 (m), 1050 (m, Si-O-C), 920 (m), 840 (s, Si-C).

^{1}H-NMR: 2,15-1,7 ppm (Multiplett, 4 Protonen), 1,7-1,2 ppm (Multiplett, 4 Protonen), 0,1 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe), -0,1 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe am Sauerstoff).

8.5.3. 2-Trimethylsilylcyclopenten-1-yl-triflat 24a[62]:

In einen Kolben mit Stickstoffeinlaß, Tropftrichter, Blasenzähler und Septum werden 16 mmol Methyllithium in Ether gegeben. Der Ether wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad und kräftiges Einleiten von Stickstoff völlig verdampft. Zum trockenen Methyllithium werden 40 ml 1,2-Dimethoxyethan gegeben. Die Mischung wird auf -60° gekühlt und 15 mmol des Silylenolethers 38a während einer halben Stunde zugetropft. Die Temperatur wird langsam auf 40° gesteigert, wobei sich die

Farbe der Reaktionsmischung nach gelb verändert. Die Mischung wird dann auf -75° abgekühlt und durch das Septum mit einer Spritze langsam 17 mmol Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugegeben. Das Kältebad wird entfernt und die Mischung über Nacht weitergerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit 60 ml Petrolether 30/50 in einen Scheidetrichter gegeben und mit 30 ml 20% Natriumhydrogenkarbonatlösung extrahiert. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit Petrolether 30/50 rückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule mit Methylenchlorid als Laufmittel filtriert.

Ausbeute: ca. 8% verunreinigtes Produkt.

IR: (Abb. S. 95) 2960 (s, C-H), 1735 (w, C=O, Verunreinigung durch Cyclopentanon), 1645 (m, C=C), 1420 (m, $S=O_2$), 1260 (sh, CF_3), 1250 (s, Si-C), 1210 (m, CF_3), 1140 (m, CF_3), 920 (s), 845 (s, Si-C).

8.5.4. 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yl-triflat 24b:

Ausbeute: 25%

IR: (Abb. S. 95) 3500 (m, Reste von Wasser), 2980 (s, C-H), 1655 (m, C=C), 1420 (s, SO_2), 1250 (s, Si-C), 1220 (s, CF_3), 1150 (s, CF_3), 990 (s), 900 (s), 850 (s, Si-C).

^{1}H-NMR: (Abb. S. 96) 3,6-2,0 ppm (Multiplett, 4 Protonen), 2,0-1,4 ppm (Multiplett, 4 Protonen), 0,2 ppm (Singulett, 9 Protonen der Trimethylsilylgruppe).

8.6. Solvolysen

Die Solvolysen wurden in Glasfläschchen, die mit einem Septum verschlossen wurden, in einem thermostatisierten Ölbad bei 60° durchgeführt. Zur Herstellung der Solvolyselösungen wurde eine abgewogene Menge des Triflats (ca. 200 - 300 mg) in einem 40-fachen Überschuß an 100% Trifluorethanol bzw. 97% TFE/Wasser gelöst und ein 2-facher Überschuß an Lutidin als Pufferbase zugesetzt. Die Solvolysen wurden nach drei Tagen abgebrochen und direkt auf dem Gaschromatographen analysiert (Abbildungen typischer Gaschromatogramme S. 97, 98, 101). Solvolyseprodukte, für die authentische Proben vorlagen, wurden durch Vergleich der Retentionszeiten mit diesen analysiert. Dies waren die offenkettigen Trimethylsilylalkinole 27a-c, das Cyclohexanon und der Cyclohexenyltrifluorethylenolether 45b. Die Analysen wurden jeweils auf verschiedenen Säulen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Von allen Solvolysegemischen wurden GC-MS-Untersuchungen vorgenommen. Mit dieser Methode konnten vor allem die Solvolyseprodukte, die bei der Solvolyse des 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflats 23a entstehen, aufgeklärt werden. Außerdem wurde in den Solvolysegemischen des 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflats 23c der offenkettige Trimethylsilylhexinyltrifluorethylether 40 durch GC-MS nachgewiesen. Im Folgenden sind die wichtigsten Fragmente der durch GC-MS nachgewiesenen Solvolyseprodukte aufgeführt:

a) 2-Trimethylsilylcyclobut-1-en-1-yltrifluorethylenolether 44a (Abb. S. 97):

M^+ : 224

77 : (tritt bei allen trimethylsilylierten Verbindungen auf).

73 : $(CH_3)_3Si$

b) 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltrifluorethylether 40a (Abb. S. 98):

M^+ : 224 (nicht zu erkennen)

189 : M - 35

125 : M - OCH_2CF_3

77 : (s.o.)

73 : $(CH_3)_3Si$

c) Pent-4-in-1-yltrifluorethylether 49b (Abb. S. 100):

M^+ : 166 (nicht zu erkennen)

165 : M - acides Proton an der Dreifachbindung

83 : M - CH_2CF_3

83 : CH_2CF_3

67 : M - OCH_2CF_3

66 : (M - 1) - OCH_2CF_3

d) 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltrifluorethylether 40b (Abb. S. 100):

M^+ : 238 (sehr schwach)

223 : M - CH_3 (schwach, nur bei einem Spektrum zu erkennen)

203 : M - 35

99 : OCH_2CF_3

77 : (s.o.)

73 : $(CH_3)_3Si$

e) Cyclohexanon[81] (Abb. S. 101):

M^+ : 98 — 83 : C_5H_7O (typisch für Cycloalkanone)

55 : C_3H_3O — 55 : M - C_2H_3O

f) vermutlich Trimethylsilyltrifluorethylether (Abb. S. 102)

Isotopenverteilung Si: 100 ^{28}Si, 5 ^{29}Si, 3,3 ^{30}Si.

M^+ 172 (nicht zu erkennen) — 157 : M - CH_3 (157 : 158 : 159 wie 100 : 5 : 3)

107 : M - 65 — 77 : (s.o.), (77 : 78 : 79 wie 100 : 5 : 3)

73 : $(CH_3)_3Si$ — 69 : CF_3

g) 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltrifluorethylether 40c (Abb. S. 103)

M^+ : 252 (nicht zu erkennen) — 180 : (M + 1) - $(CH_3)_3Si$

179 : M - $(CH_3)_3Si$ — 169 : M - CH_2CF_3

77 : (s.o.) — 73 : $(CH_3)_3Si$

h) Cyclohexen-1-yltrifluorethylenolether 45b (Abb. S. 102)

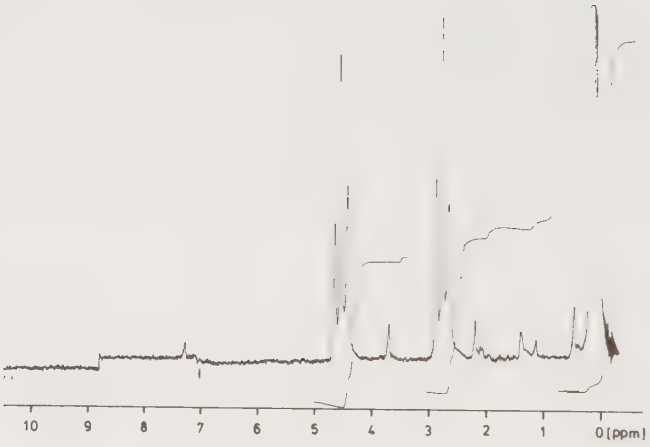
M^+ : 180 — 152 : M - 28 (intensiv, typisch für Cyclohexene)

97 : M - CH_2CF_3 — 83 : CH_2CF_3

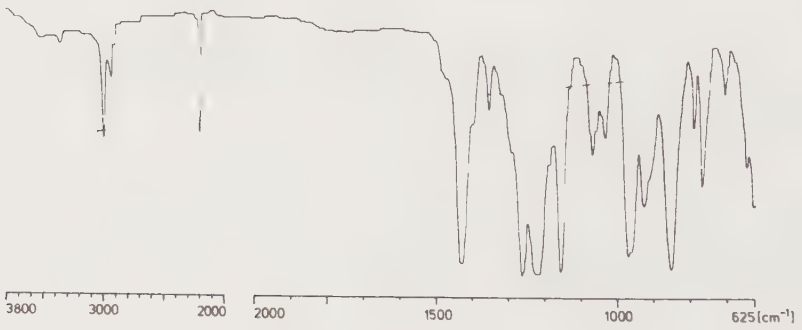
81 : M - OCH_2CF_3 — 54 : C_4H_6 (Butadien, durch Retro-Diels-Alder-Reaktion)

Die beiden Hauptprodukte, die bei der Solvolyse des 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltriflats 23b entstehen, nämlich der Trimethylsilylpentinyltrifluorethylether 40b und der Pentinyltrifluorethylether 49b wurden durch präparative Gaschromatographie aus dem Solvolysengemisch isoliert und durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie identifiziert (Abb. S. 99).

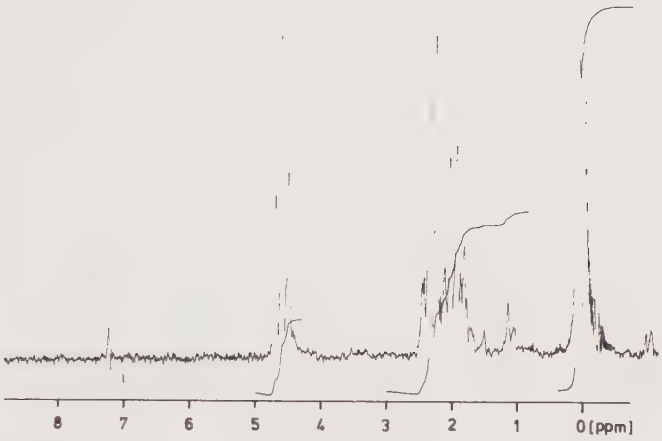
9. Spektren



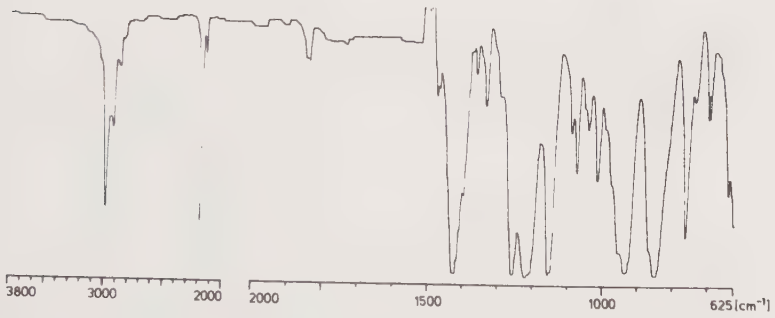
1. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflat 23a



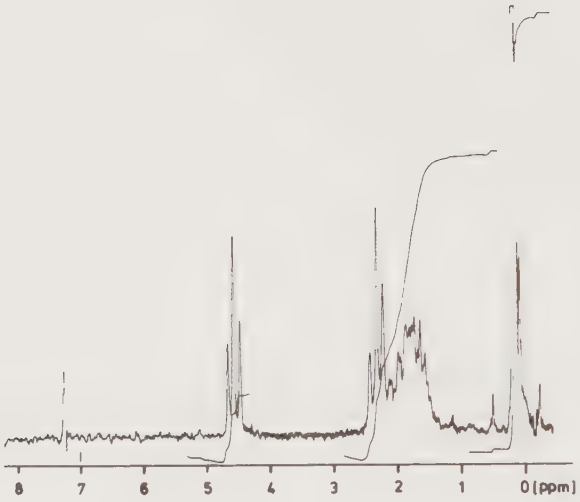
b) IR-Spektrum von 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltriflat 23a



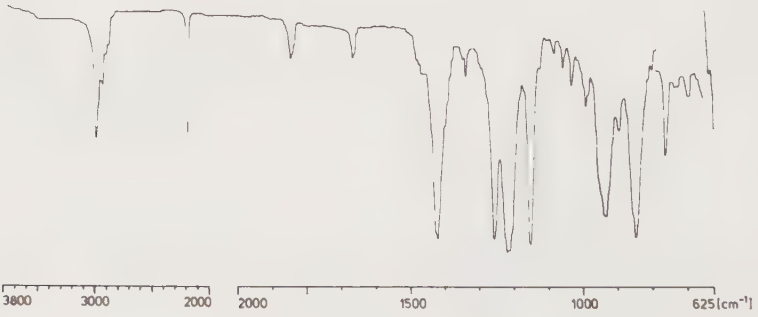
2. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltriflat 24b



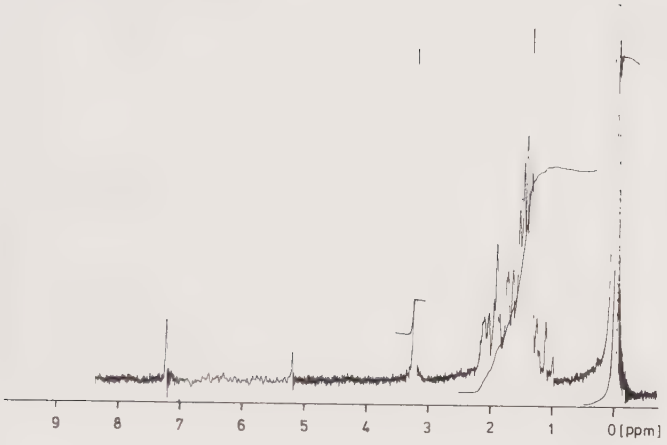
b) IR-Spektrum von 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltriflat 23b



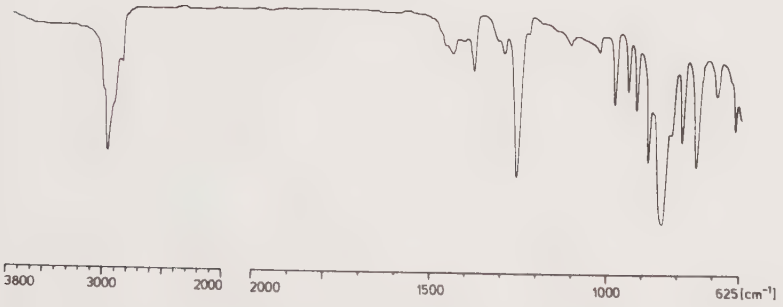
3. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflat 23c



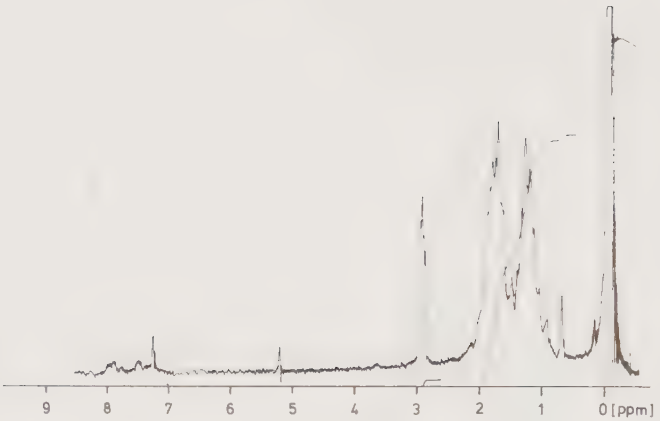
b) IR-Spektrum von 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflat 23c



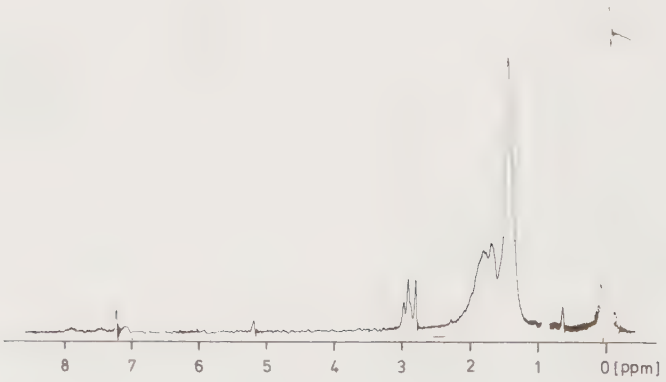
4. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von Trimethylsilylcyclopentenepoxid 35a



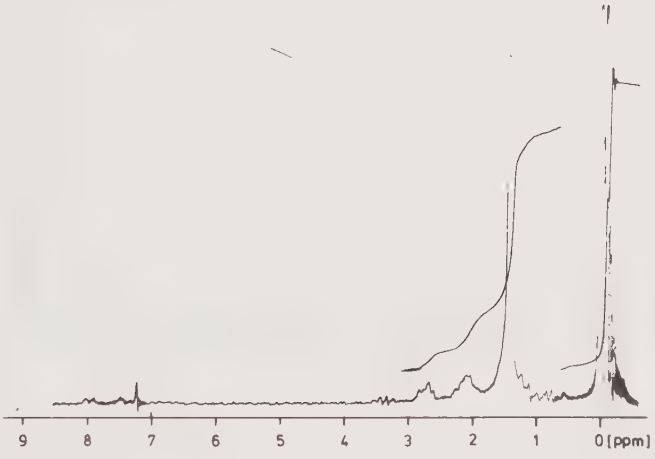
b) IR-Spektrum von Trimethylsilylcyclopentenepoxid 35a



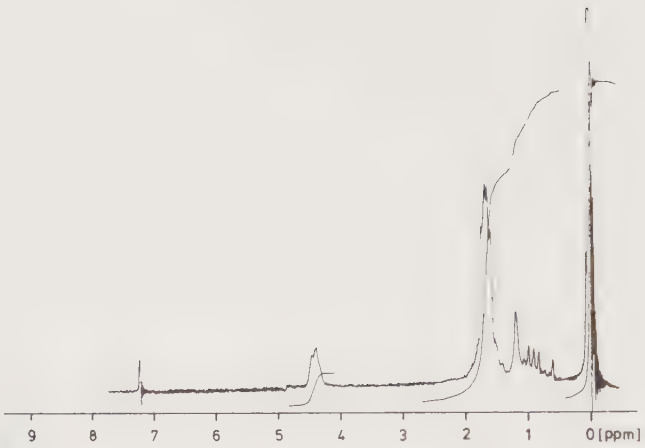
5. ^{1}H-NMR-Spektrum von Trimethylsilylcyclohexenepoxid 35b



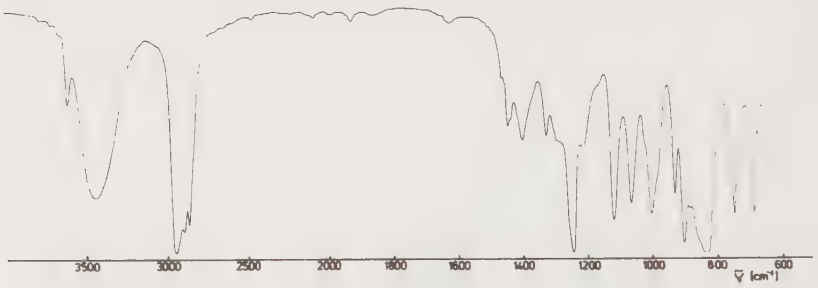
6. ^{1}H-NMR-Spektrum von Trimethylsilylcycloheptenepoxid 35c



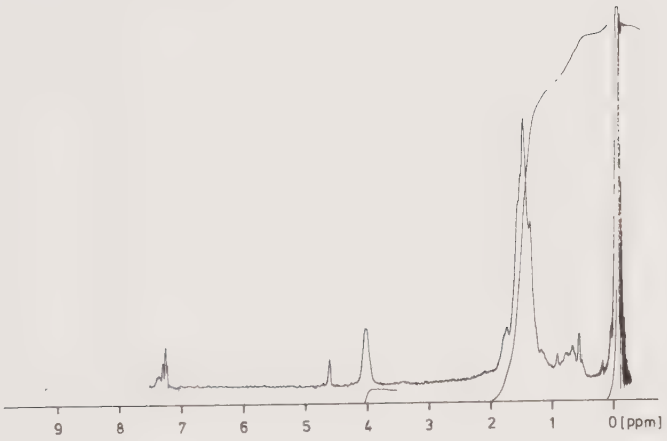
7. ^{1}H-NMR-Spektrum von Trimethylsilylcyclooctenepoxid 35d



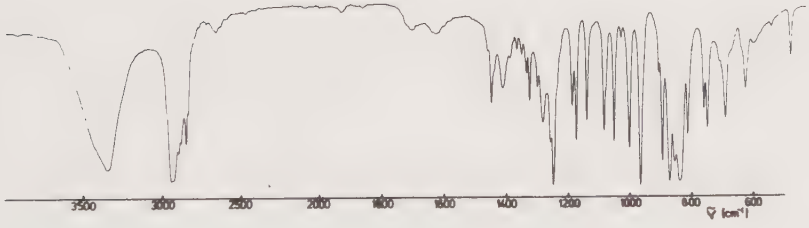
8. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclopentanol 36a



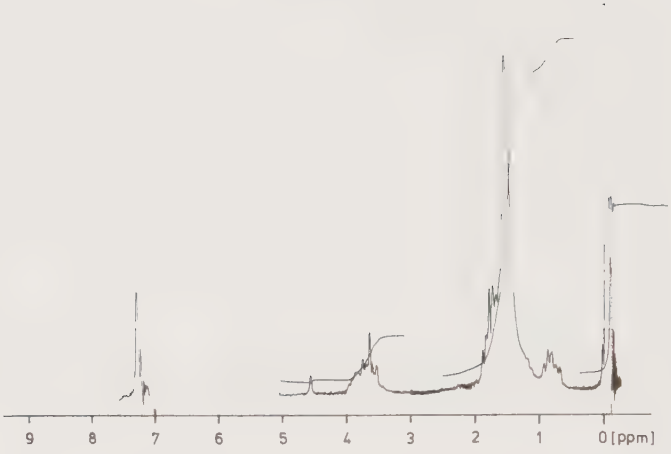
b) IR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclopentanol 36a



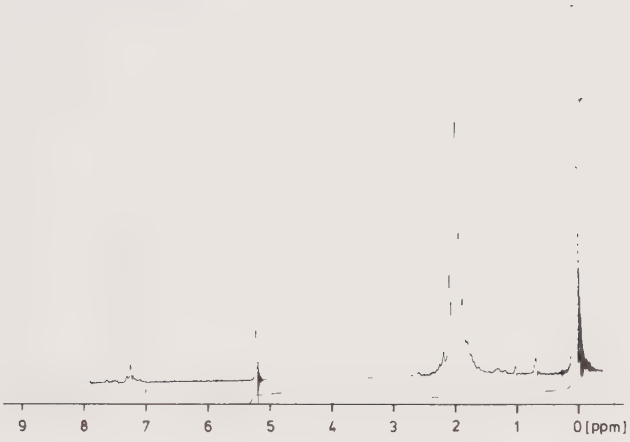
9. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclohexanol 36b



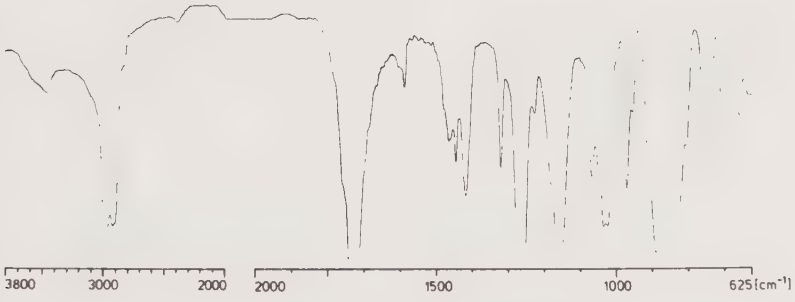
b) IR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclohexanol 36b



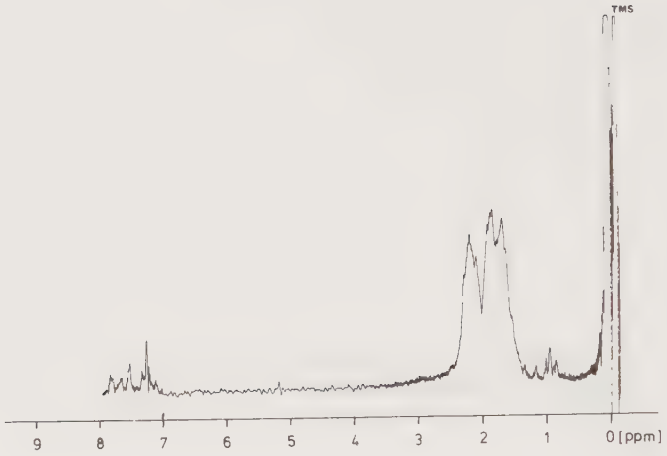
10. ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclooctanol 36d



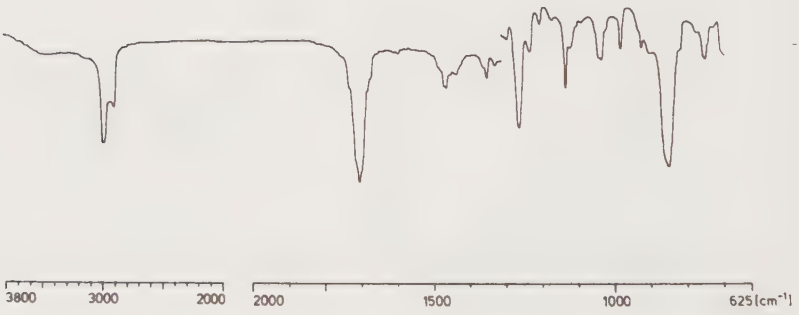
11. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclopentanon 25a



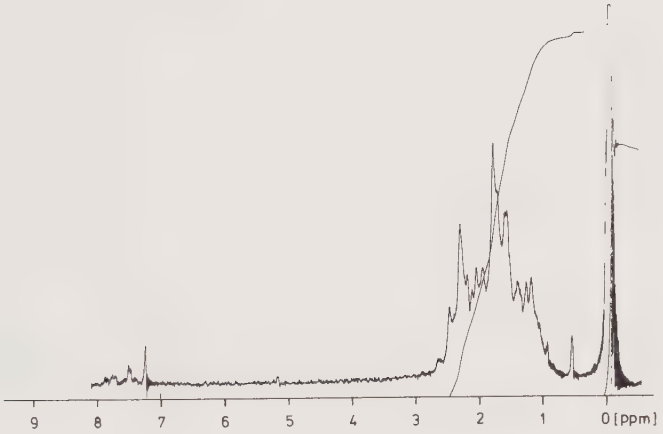
b) IR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclopentanon 25a



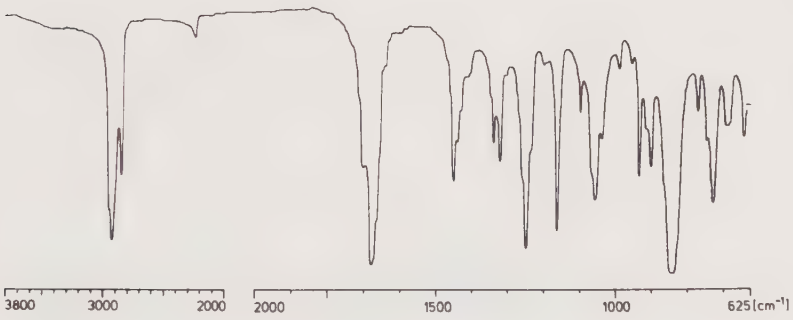
12. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclohexanon 25b



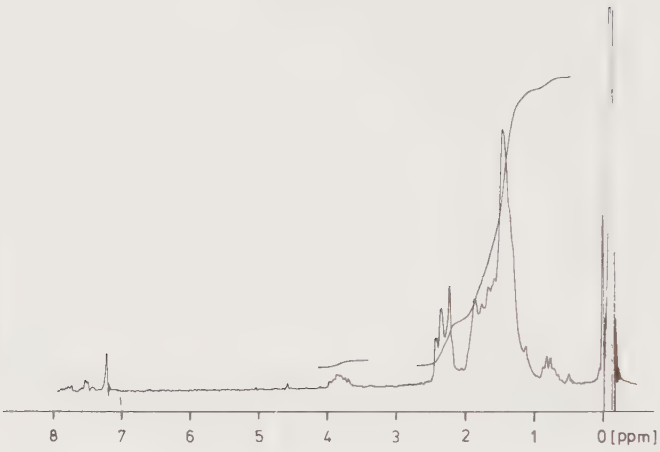
b) IR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclohexanon 25b



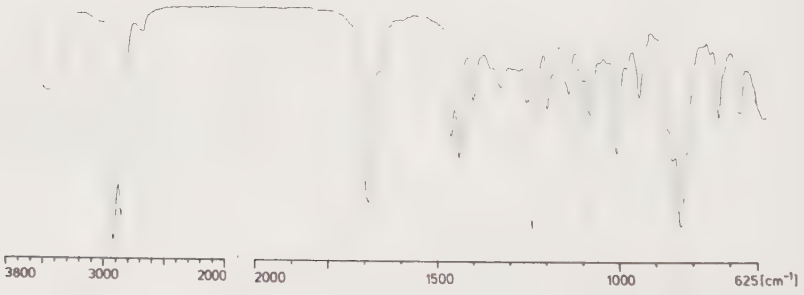
13. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcycloheptanon 25c



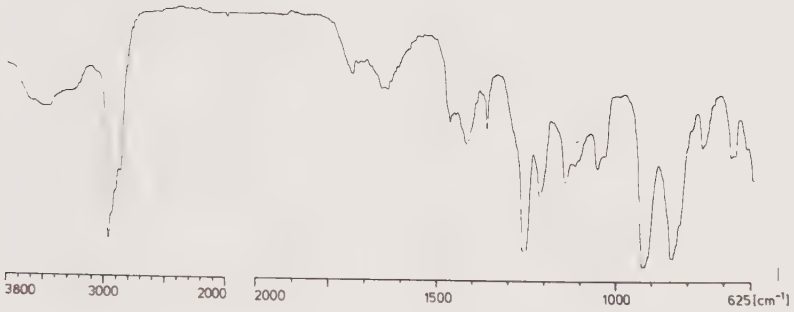
b) IR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcycloheptanon 25c



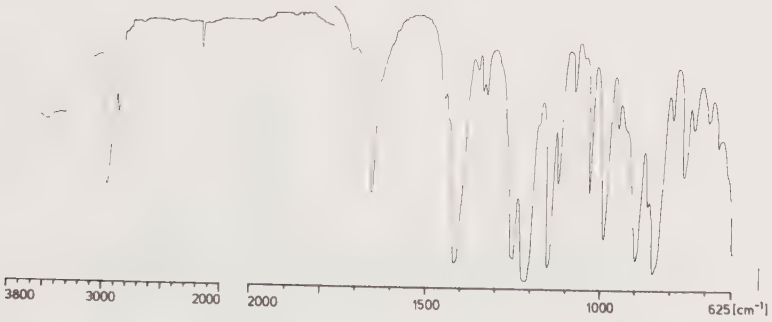
14. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclooctanon 25d



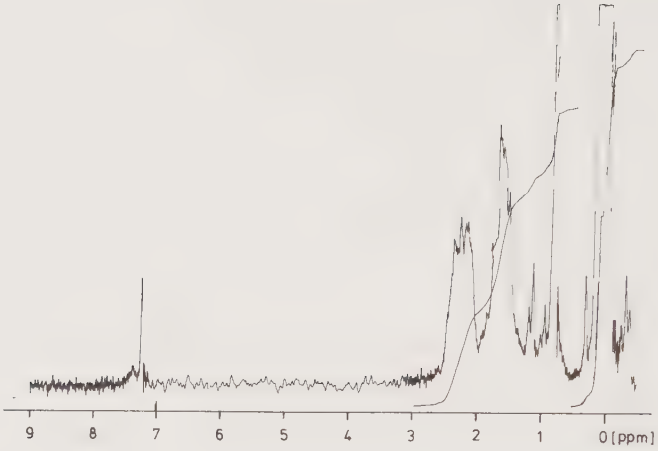
b) IR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclooctanon 25d



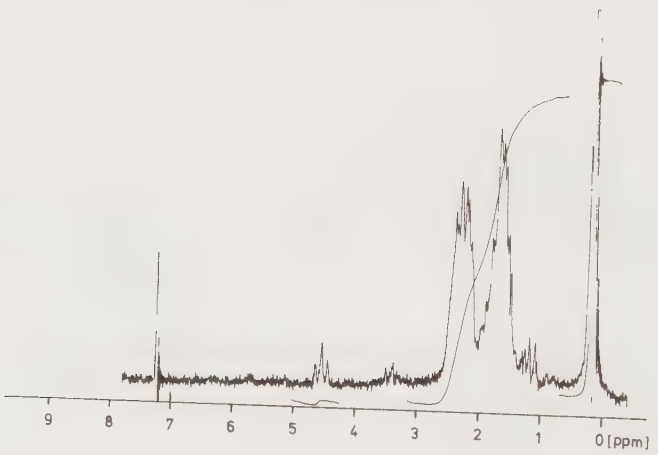
15. IR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclopenten-1-yltriflat 24a



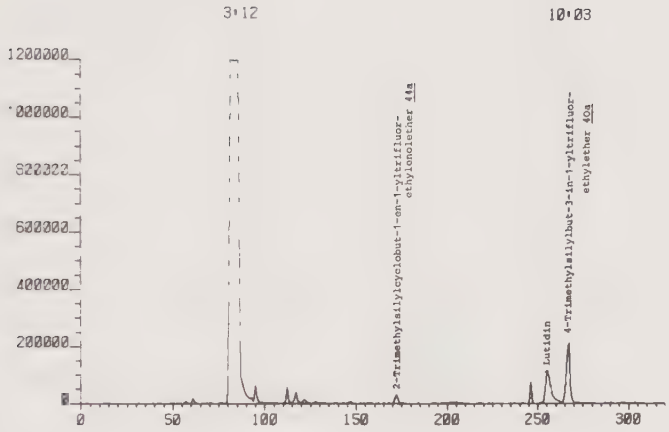
16. a) IR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltriflat 24b



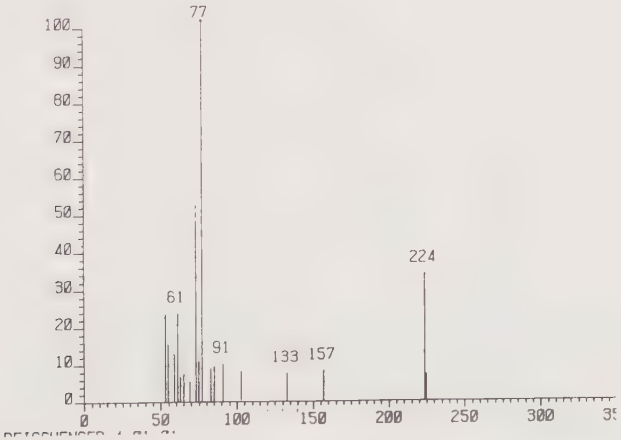
b) ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltriflat 24b



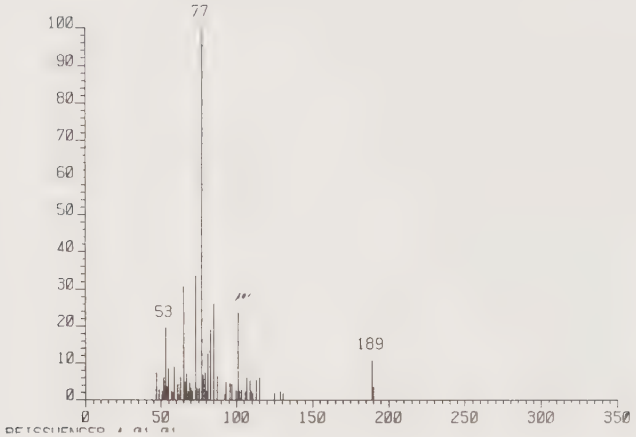
c) ^{1}H-NMR-Spektrum von 2-Trimethylsilylcyclohexen-1-yltriflat 24b aus umgelagertem 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflat 23c



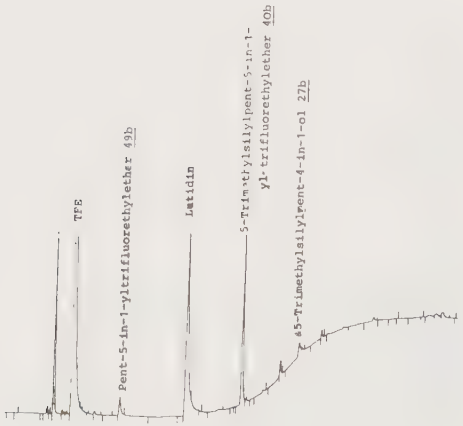
17. a) Gaschromatogramm der Solvolyse von 4-Trimethylsilyl-but-3-in-1-yltriflat 23a



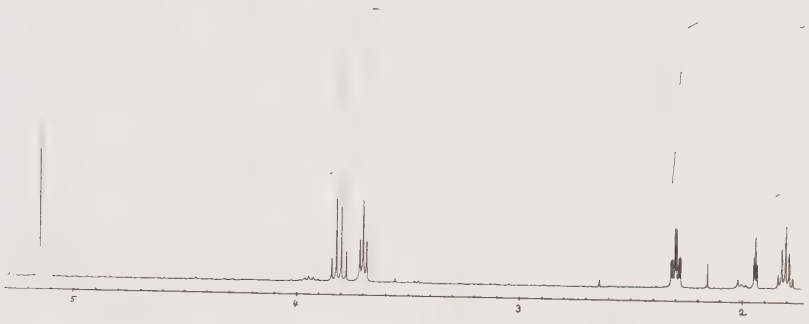
b) Massenspektrum von 2-Trimethylsilylcyclobuten-1-yltrifluor-ethylenolether 44a



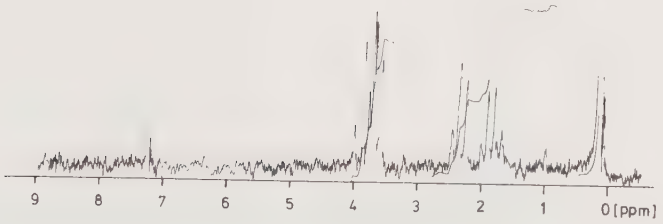
c) Massenspektrum von 4-Trimethylsilylbut-3-in-1-yltrifluor-ethylether 40a



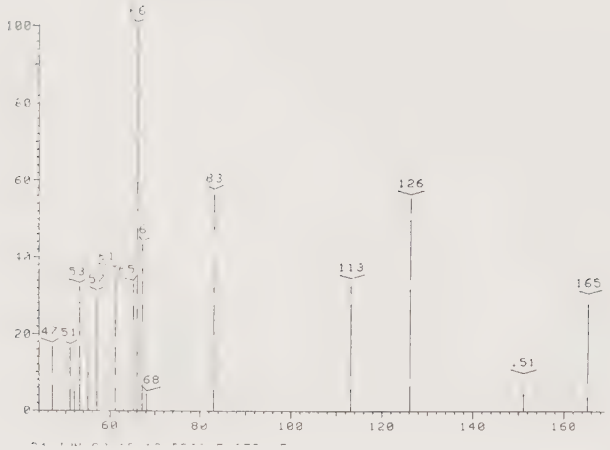
18. a) Gaschromatogramm der Solvolyse von 5-Trimethylsilyl-pent-4-in-1-yltriflat 23b



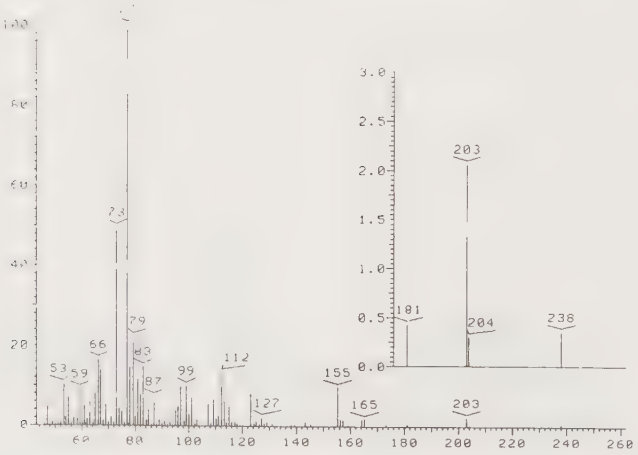
b) ^{1}H-NMR-Spektrum von Pent-4-in-1-yltrifluorethylether 27b (400 MHz)



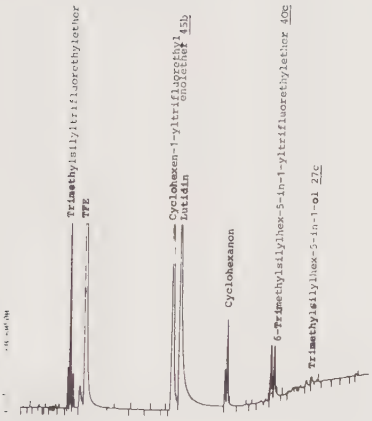
c) ^{1}H-NMR-Spektrum von 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltrifluorethylether 40b



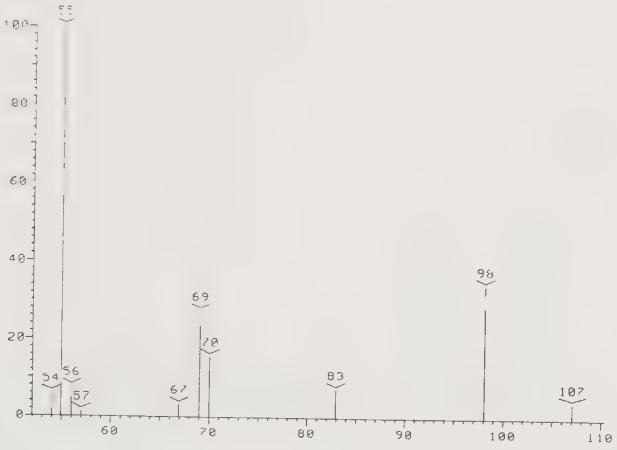
d) Massenspektrum von Pent-4-in-1-yltrifluorethylether 27b



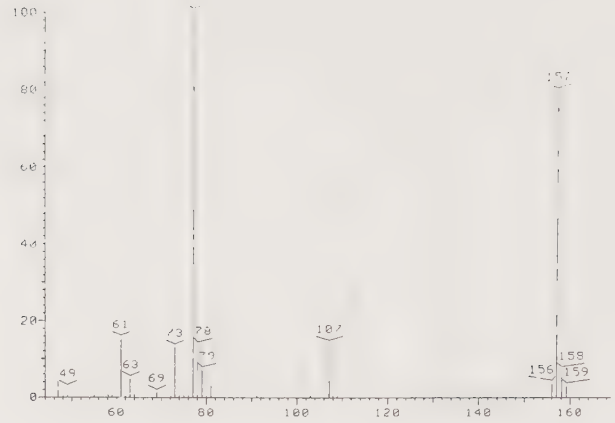
e) Massenspektrum von 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-yltrifluorethylether 40b



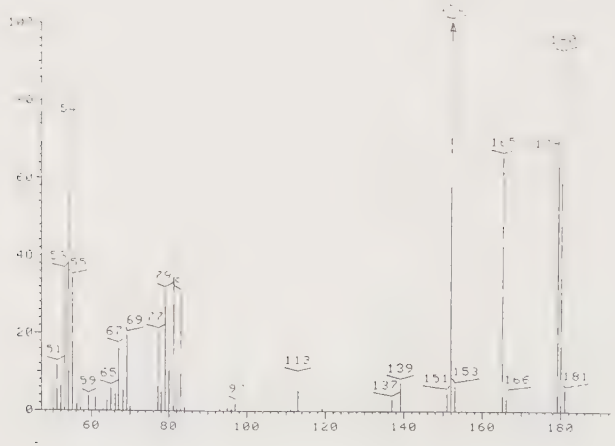
19. a) Gaschromatogramm der Solvolyse von 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltriflat 23c



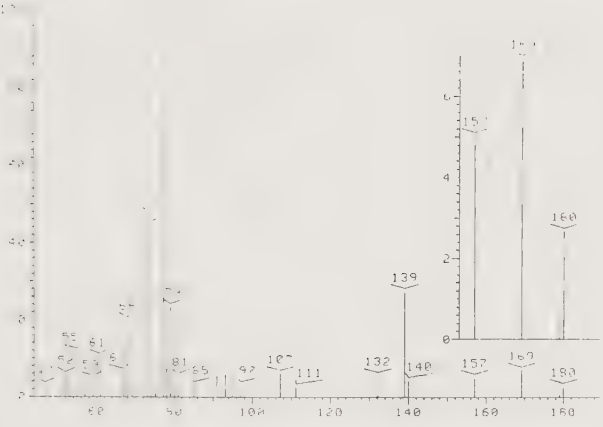
b) Massenspektrum von Cyclohexanon



c) Massenspektrum von Trimethylsilyltrifluorethylether



d) Massenspektrum von Cyclohexen-1-yltrifluorethylenolether 45c



e) Massenspektrum von 6-Trimethylsilylhex-5-in-1-yltrifluor-ethylenolether 40e

10. Literatur

1) E. W. Colvin, Silicon in Organic Synthesis, Butherworth, London, Boston, Sidney, Wellington, Durban, Toronto, 1981.

2) L. Birkhofer, O. Suhl, Silylated Synthons, Topics of Current Chemistry, 88, 33 (1980).

3) T. H. Chan, I. Fleming, Synthesis 10, 761 (1979).

4) a) R. W. Bott, C. Eaborn, B. M. Rushton, J. Organometal. Chem. 3, 455 (1965).
b) C. Eaborn, R. W. Bott in A. G. MacDiarmid (Ed.), Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1. Part 1 1968.
c) A. R. Basindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, J. Organometal. Chem. 20, 49 (1969).

5) I. Fleming, T. H. Chan, Synthesis 10, 761 (1979).

6) I. Fleming, A. Pearce, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 633.

7) A. Pearce, Ph. D. Thesis, Cambridge 1976.

8) J. Slutsky, H. Kwart, J. Am. Chem. Soc. 95, 8678 (1973).

9) G. Déléris, J. P. Pillot, J. C. Rayez, Tetrahedron 36, 2215 (1980).

10) I. Fleming, S. K. Patel, Tetrahedron Lett. 22, 2312 (1981).

11) L. H. Sommer, R. E. Van Strien, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 71, 3056 (1949).

12) H. Sakurai, T. Imai, A. Hosomi, Tetrahedron Lett. 1977, 4045.

13) I. Fleming, J. Michael, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 245.

14) B. B. Snider, M. Karras, J. Org. Chem. 47, 4588 (1982).

15) L. G. Kozar, R. D. Clark, C. H. Heathcock, J. Org. Chem. 42, 1386 (1977).

16) W. S. Johnson, T. M. Yarnell, R. F. Myers, D. R. Morton, Tetrahedron Lett. 1978, 2549.

17) C. Eaborn, F. Feichtmayr, M. Horn, J. N. Murell, J. Organometall. Chem. 77, 39 (1974).

18) T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton, R. S. Brown, J. Am. Chem. Soc. 93, 5715 (1971).

19) H. Bock, H. Alt, J. Am. Chem. Soc. 92, 1569 (1970).

20) J. B. Lambert, R. B. Finzel, J. Am. Chem. Soc. 104, 2020 (1982).

21) Y. Apeloig, pers. Mitteilung.

22) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, "Vinyl-Cations" Academic Press, New York 1979.

23) H.-U. Siehl, H. Mayr, J. Am. Chem. Soc. 104, 909 (1982).

24) K. Griesbaum, Angew. Chem. 78, 953 (1966).

25) a) R. W. Bott, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc. 1965, 384.
b) D. S. Noyce, M. A. Matesich, M. D. Schiavelli, P. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 87, 2295 (1965).

26) L. R. Subramanian, M. Hanack, Chem. Ber. 105, 1465 (1972).

27) W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack, P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. 93, 1513 (1971).

28) E. Lamparter, M. Hanack, Chem. Ber. 105, 3789 (1972).

29) R. J. Hargrove, P. J. Stang, Tetrahedron 32, 37 (1976).

30) W. Riegels, M. Hanack, C. J. Collins, H.-U. Siehl, Tetrahedron Lett., im Druck.

31) L. Radon, P. C. Hariharan, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 6531 (1973).

32) a) M. Hanack, Angew. Chem. 90, 346 (1978).
b) M. Hanack, K. A. Fuchs, C. J. Collins, J. Am. Chem. Soc., 105, 4008 (1983).
c) K. A. Fuchs, Dissertation Saarbrücken (1978).

33) a) M. Hanack, C. J. Collins, H. Stutz, B. M: Benjamin, J. Am. Chem. Soc. 103, 2356 (1981).
b) C. J. Collins, M. Hanack, H. Stutz, G. Auchter, W. Schoberth, J. Org. Chem., im Druck.
c) H. Stutz, Dissertation Saarbrücken (1978).

34) L. R. Subramanian, M. Hanack, J. Org. Chem. 42, 174 (1977).

35) M. Hanack, H. Bentz, R. Märkl, L. R. Subramanian, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1894.

36) H. Beißwenger, Diplomarbeit Tübingen (1978).

37) A. G. Anderson, P. J. Stang, J. Org. Chem. 41, 3034 (1976).

38) a) M. Hanack, J. Haßdenteufel, Chem. Ber. 115, 764 (1982).
b) J. Haßdenteufel, Dissertation Tübingen (1980).

39) G. Stark, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuskovicz, R. Terrell, J. Am. Chem. Soc. 85, 207 (1963).

40) M. E. Kuehne, T. Garbacik, J. Org. Chem. 35, 1555 (1970).

41) A. J. Ashe, J. Am. Chem. Soc. 95, 818 (1973).

42) J. March, Advanced Organic Chemistry, 2. Edition, Mc Graw Hill, New York, S. 537.

43) T. W. Bentley, F. L. Schadt, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 98, 7667 (1973).

45) D. E. Seitz, L. Ferreira, Synth. Comm. 9, 452 (1979).

46) J. S. Swenton, E. L. Fritzen, Tetrahedron Lett. 1979, 1951.

47) J. Kuwaijma, R. Takeda. Tetrahedron Lett. 22, 2381 (1981).

48) C. J. Kowalski, M. L. O'Dowd, M. C. Burke, K. W. Fields, J. Am. Chem. Soc. 102, 5411 (1980).

49) K. Uchida, K. Utimoto,, H. Nozaki, J. Org. Chem. 41, 2941 (1976).

50) M. Obayashi, K. Utimoto, H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Jap. 52, 2624 (1979).

51) M. Obayashi, K. Utimoto, H. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1977, 1807.

52) H. Beißwenger, M. Hanack Tetrahedron Lett. 23, 403 (1982).

53) a) A. R. Chamberlin, J. E. Stemke, F. T. Bond, J. Org. Chem. 43, 147 (1978).

b) R. T. Taylor, C. R. Degenhardt, W. P. Melega, L. A. Paquette, Tetrahedron Lett. 1977, 159.

c) T. H. Chan, A. Baldassare, D. Massuda, Synthesis 1976, 801.

54) V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky, Organosilicon Compounds, Academic Press, New York, London, 1965.

55) G. Nagendrappa, Synthesis 1980, 704.

56) A. Martinez, pers. Mitteilung.

57) a) M. Hanack, W. Schumacher, E. Kunzmann, Chem. Ber. 115, 1467 (1982).

b) W. Schumacher Dissertation Tübingen (1980).

58) A. G. Brook, D. M. MacRae. W. W. Limburg, J. Am. Chem. Soc. 89, 5493 (1967).

59) A. P. Davis, G. J. Hughes, P. R. Lowndes, C. M. Robbins, E. J. Thomas, G. H. Witham, J. Chem. Soc. Perkin I 1981, 1934.

60) A. G. Brook, Advan. Organometal. Chem. 7, 95 (1968).

61) T. E. Dueber, P. J. Stang, W. D. Pfeifer, R. H. Summerville, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, K. Hummel, S. Bocher, C. E. Harding, M. Hanack, Angew. Chem. 82, 517 (1970).

62) a) M. Hanack, R. Märkl, A. Garcia Martinez, Chem. Ber. 115, 772 (1982).
b) R. Märkl, Dissertation Tübingen (1981).

63) S. Winstein, B. Appel, R. Baker, A. Diaz, Chem. Soc. (London), Special Publication No. 19, 109 (1965).

64) G. A. Dafforn, A. Streitwieser jr, Tetrahedron Lett. 1970, 3159.

65) J. M. Harris, P. J. Raber, W. G. Neal jr, M. D. Dukes, Tetrahedron Lett. 1974, 2331.

66) J. B. Lambert, J. J. Papay, H. Mark, J. Org. Chem. 40, 633 (1975).

67) P. J. Stang, M. Ladira, Y. Apeloig, A. Stanger, M. D. Schiavelli, M. R. Hughey, J. Am. Chem. Soc. 104, 6852 (1982).

68) Y. I. Baukov, I. F. Lutsenko, Organometal. Chem. Rev. 76, 355 (1970).

69) A. D. Despo, S. K. Chiu, T. Flood, P. E. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 102, 5120 (1980).

70) K. Hummel, M. Hanack, Ann. 746, 211 (1971).

71) Y. Apeloig, A. Stanger, J. Org. Chem. 47, 1462 (1982).

72) J. C. Giacomoni, A. Cambon, E. Rouvier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 3097.

73) C. L. Stevens, J. A. Valicenti, J. Am. Chem. Soc. 87, 838 (1963).

74) P. Caubére, G. Coudert, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972, 1289.

75) a) G. Wittig, J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 76 (1968).
b) P. E. Abell, C. Chiao, J. Am. Chem. Soc. 82, 3610 (1964).

76) A. C. Cope, E. M. Acton, H. E. Johnson, G. W. Wood, J. Am. Chem. Soc. 79, 6292 (1957).

77) G. Wittig, H.-L. Dorsch, Liebigs Ann. Chem. 711, 46 (1968).

78) L. Friedman, R. L. Litle. W. R. Reichle, Org. Synth. Coll. Vol.V, 1055.

79) K. Ostrum, J. Org. Chem. 29, 3459 (1964).

80) a) S. Winstein, E. Grunwald, H. W. Jones, J. Am. Chem. Soc. 73, 2700 (1951).

b) S. Winstein, A. H. Fainberg, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc. 75, 4146 (1957).

81) H. Remane, R. Herzschuh, Massenspektrometrie in der organischen Chemie, Vieweg Verlag Braunschweig, 1. Auflage 1977.

Lebenslauf:

Harald Walter Constantin Beißwenger, geboren am 6. April 1950 in Stuttgart. Sohn des Kaufmanns Walter Beißwenger und seiner Frau Else, geb. Schloz.

1957 - 1961	Grundschule in Waiblingen
1961 - 1969	Staufer-Gymnasium in Waiblingen
12.6.1969	Abitur in Waiblingen
1969 - 1971	Wehrdienst
April 1971 - Sept. 1972	Studium der Chemie an der TU Stuttgart
ab Okt. 1972	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
16.7.1979	Diplom Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema "Synthese von reaktiven Trimethylsilylalkinolen"
Aug. 1979 - Jan.1983	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten: Bayer, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Jung, Kemmler-Sack, W. Kraus, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, E. Müller, Oberhammer, Oelkrug, Pausewang, Rüdorff, Rundel, Seelig, Strähle, Voelter, Zeil.